
Elektromechanisches Verhalten von ZnO Varistoren

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Raschid Baraki aus Bad Karlshafen
Februar 2016 – Darmstadt – D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Material- und Geowissenschaften
Nichtmetallisch- Anorganische Werkstoffe

Elektromechanisches Verhalten von ZnO Varistoren

Vorgelegte Dissertation von Raschid Baraki aus Bad Karlshafen

1. Gutachten: Prof. Jürgen Rödel
2. Gutachten: Prof. Andreas Klein

Tag der Einreichung: 25.02.2016

Tag der Prüfung: 03.06.2016

Darmstadt – D 17

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis.....	XIII
Abkürzungsverzeichnis	XIV
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen	3
2.1 Allgemeines zu ZnO	3
2.2 Allgemeine Charakteristik eines Varistors	4
2.3 Mikroskopische Erklärung für das Varistorverhalten.....	6
2.4 Mikrostruktur und Dotanden	11
2.4.1 Einfluss der Korngrenze	12
2.4.2 Einfluss von Additiven	13
2.5 Herstellung.....	14
2.5.1 Einfluss der Sintertemperatur	14
2.5.2 Einfluss der Wärmebehandlung	15
2.6 Piezoelektrischer Beitrag.....	15
2.6.1 Piezoelektrizität	15
2.6.2 Piezoelektrischer Einfluss auf Schottky-Barrieren	16
2.6.3 Piezoelektrischer Einfluss auf Varistoren	17
2.7 Drucksensoren.....	20
2.8 Versagensarten von ZnO Varistoren	21
2.8.1 Degradation	21
2.8.2 Versagensarten, die zum Totalausfall führen	25
2.9 Anwendungen von Varistoren.....	28
3 Experimentelle Methoden	29
3.1 Probenherstellung	29

3.1.1	Pulverherstellung	29
3.1.2	Formgebung	30
3.1.3	Sintern.....	31
3.1.4	Probennachbearbeitung	32
3.2	Charakterisierung und Versuche an Varistormaterial	32
3.2.1	Mikrostrukturanalyse	32
3.2.2	Spannungs- und Temperaturabhängige Messungen.....	33
3.3	Vierletermessung einzelner Korngrenzen	38
3.4	Elektrolumineszenzaufnahmen.....	39
3.5	Impulsbelastung	39
3.6	Einfluss der Probendimensionierung	40
3.7	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie)	40
4	Herstellung, Struktur und elektrische Charakteristik	43
4.1	Ergebnisse	43
4.1.1	M-Proben.....	43
4.1.2	NSb _x -Proben.....	48
4.1.3	NNa _x -Proben	53
4.1.4	Kommerzielle Proben.....	55
4.1.5	Einfluss Probendimensionierung.....	57
4.2	Diskussion	59
4.2.1	Mikrostruktur	59
4.2.2	ESR-Spektroskopie	63
4.2.3	Elektrische Eigenschaften	64
4.2.4	Temperaturbehandlung	67
5	Einfluss von Poren und Schadensbilder	69
5.1	Ergebnisse	69
5.1.1	Mikrostruktur von Proben mit Poren	69

5.1.2	Thermographie von Proben mit Poren.....	72
5.1.3	Elektrolumineszenz von Proben mit Poren	72
5.1.4	Schadensbilder bei Impulsbelastung.....	75
5.2	Diskussion	79
6	Druckabhängigkeit.....	84
6.1	Ergebnisse	84
6.1.1	Kommerzielle Varistoren.....	85
6.1.2	NSb _x -Proben.....	96
6.1.3	NNa _x -Proben	102
6.2	Diskussion	106
6.2.1	Einfluss auf die j-E-Charakteristik.....	106
6.2.2	K-Faktor	107
6.2.3	Einfluss auf die Barrierenhöhen.....	108
7	Degradation	110
7.1	Ergebnisse	110
7.2	Diskussion	116
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	118
	Literaturverzeichnis	XVI
	Lebenslauf.....	XXIII
	Veröffentlichungen.....	XXIV
	Konferenzbeiträge.....	XXIV
	Danksagung	XXV

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Einheitszelle der Wurtzitstruktur (O gelb, Zn grau)	3
Abbildung 2: Typische Strom-Spannungskennlinie eines Varistors; gezeichnet nach Greuter <i>et al.</i> ¹³	5
Abbildung 3: Skizze der Verschaltung eines Varistors	6
Abbildung 4: a) Elektronische Bandstruktur im Korn und in der Korngrenze; b) Doppel-Schottky-Barriere an einer Korngrenze; skizziert nach Clarke ¹²	7
Abbildung 5: Doppel-Schottky-Barriere beim Anlegen eines elektrischen Feldes im Leckstrombereich; skizziert nach Greuter <i>et al.</i> ¹³	9
Abbildung 6: Elektronische Bandstruktur an der Korngrenze bei angelegtem elektrischen Feld oberhalb der Durchbruchspannung, skizziert nach Greuter <i>et al.</i> ¹³	10
Abbildung 7: Skizze der (a) realen und (b) idealen Mikrostruktur eines Varistors, gezeichnet nach Emtage ¹⁹ ; sowie (c) das dazugehörige elektrische Ersatzschaltbild, wobei R_{Korn} der Widerstand des Korns ist und R_{KG} und C_{KG} der resistive und kapazitive Beitrag der Korngrenze sind, gezeichnet nach Bueno <i>et al.</i> ⁴⁶	11
Abbildung 8: a) Banddiagramm an einem Schottky-Übergang zwischen Metall und piezoelektrischem n-Halbleiter b) unter mechanischer Spannung. Der Polarisationsvektor zeigt dabei vom negativen zum positiven Ladungsschwerpunkt... 17	17
Abbildung 9: Beobachtete und berechnete Änderung des Widerstandes im Leckstrombereich mit uniaxialer Spannung bei Raumtemperatur nach Emtage ¹⁹ (1 psi = 6899 Pa; 4000 psi = 27,6 MPa). <i>Reprinted from P.R. Emtage¹⁹, with the permission of AIP Publishing.</i>	18
Abbildung 10: Skizze der Veränderung der Barrierenhöhe in Abhängigkeit der kristallographischen Ausrichtung benachbarter Körner zur KG nach dem Model von Verghese und Clarke ^{4,95} . <i>Reprinted from Baraki et al.⁹⁵, with the permission of AIP Publishing.</i>	19
Abbildung 11: Einfluss der Standardabweichung δ einer kontinuierlichen Verteilung an Durchbruchspannungen auf das makroskopische elektrische Verhalten von Varistoren nach Nan <i>et al.</i> ⁹⁷ ; <i>Reprinted from C.-W. Nan et al.⁹⁷ with permission, copyright © 2005, John Wiley and Sons, Inc.</i>	20

Abbildung 12: Auswirkung eines beschleunigten DC-Degradationsversuchs, die Degradationserscheinung ist asymmetrisch, gezeichnet nach Levinson et al. ²⁹	22
Abbildung 13: Defektmodell an der Korngrenze skizziert nach Gupta et al. ⁷⁸ Positive Donatoren sind in der Verarmungszone eingekreist.	23
Abbildung 14: Einfluss der Migration von interstitiellem Zn zur Barriere; skizziert nach Gupta et al. ⁷⁸	24
Abbildung 15: Thermische Instabilität, falls die Verlustleistung P größer ist als der abführbare Wärmestrom Q; skizziert nach ¹¹⁷	25
Abbildung 16: Simulation der Stromverteilung an einem Voronoi Netzwerk ¹⁰⁰ . Reprinted from H. Wang et al. ¹⁰⁰ with permission, copyright © 2005, John Wiley and Sons, Inc.	26
Abbildung 17: Infrarotaufnahme eines Varistorquerschnittes bei Belastung im Bereich der Durchbruchsspannung ¹⁰⁰ . Reprinted from H. Wang et al. ¹⁰⁰ with permission, copyright © 2005, John Wiley and Sons, Inc.	27
Abbildung 18: Skizze des Herstellungsprozesses der Varistorproben	29
Abbildung 19: Schematischer Messaufbau für die spannungs- und temperaturabhängigen I-U-Messungen.....	34
Abbildung 20: Skizze des Abschnittes der Probenaufnahme des kleinen Lastrahmens.....	36
Abbildung 21: Skizze einer Vierleitermessung zwischen zwei Körnern	38
Abbildung 22: Schaltplan des Impulsprüfstands der HST-Gruppe (TU Darmstadt), mit freundlicher Genehmigung von Maximilian Tucek	39
Abbildung 23: Skizze der energetischen Aufspaltung ΔU der magnetischen Quantenzahl eines ungepaarten Elektrons durch ein von außen angelegtes magnetisches Feld. g_e ist dabei der sogenannte Landé-Faktor, der die Beziehung zwischen magnetischem Moment eines Atoms mit seinem Gesamtdrehimpuls herstellt und β_e das Bohrsche Magneton. ¹²⁸	41
Abbildung 24: HREM-Aufnahme im BSE-Modus einer in Essiglösung geätzten Probe der M-Komposition	43
Abbildung 25: j-E-Kennlinie (DC) vor und nach einer Temperaturbehandlung bei 400 °C für 8 h	44
Abbildung 26: Einfluss der Temperaturnachbehandlung auf die j-E-Charakteristik (AC); erste Behandlung schwarz und zweite Behandlung rot.....	45

Abbildung 27: ESR-Spektrum einzelner Additive und von dotiertem ZnO; <i>Reprinted from Baraki et al.¹²⁹ © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved</i>	46
Abbildung 28: Simulierte und gemessene ESR-Spektren von ZnO dotiert mit Co und Mn; <i>Reprinted from Baraki et al.¹²⁹ © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved</i>	47
Abbildung 29: j-E-Kennlinien von reinem ZnO, ZnO mit Mn und ZnO mit Co dotiert und Varistormaterial; <i>Reprinted from Baraki et al.¹²⁹ © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved</i>	47
Abbildung 30: Photolumineszenz-Spektrum (PL-Spektrum) von reinem ZnO, ZnO mit Mn und ZnO mit Co dotiert und Varistormaterial; <i>Reprinted from Baraki et al.¹²⁹ © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.</i>	48
Abbildung 31: Lichtmikroskopische Aufnahmen der in einer HCl-Lösung geätzten NSb _x Proben mit einem Sb ₂ O ₃ -Gehalt von a) 0 Mol%, b) 0,02 Mol%, c) 0,05 Mol% und d) 0,25 Mol%	49
Abbildung 32: j-E-Kennlinien der NSb _x -Proben für verschiedene Sb ₂ O ₃ -Konzentrationen.....	50
Abbildung 33: a) HREM-Aufnahme und b) EBSD-Karte derselben Stelle mit nummerierten Korngrenzen	52
Abbildung 34: Vierletermessung einzelner Korngrenzen. Die Nummern sind den Korngrenzen aus dem obigen EBSD-Bild zugehörig.....	52
Abbildung 35: HREM-Aufnahme der geätzten Oberfläche einer NNa _x -Probe mit 1000 ppm Na, gesintert bei 1200 °C; relative Dichte der Proben ~98 %.....	53
Abbildung 36: Mittlere Korngröße in Abhängigkeit der Natrium-Konzentration und der Sinter Temperatur ¹³⁶	54
Abbildung 37: j-E-Kennlinie der NNa _x -Proben mit unterschiedlicher Na-Konzentration; einmal bei a) 1100 °C gesintert und einmal bei b) 1200 °C ¹³⁶	54
Abbildung 38: a) Durchbruchsfelder und b) Nichtlinearitätskoeffizienten in Abhängigkeit der Na-Konzentration für die verschiedenen Sinter temperaturen ¹³⁶	55
Abbildung 39: Lichtmikroskopische Aufnahme der polierten und geätzten Mikrostruktur des kommerziellen Hochspannungsvaristors.....	56
Abbildung 40: j-E-Kennlinie (DC) vor und nach Auslagerung bei 400 °C für 8 h	56

Abbildung 41: j-E-Messung (AC) kommerzieller Proben nach verschiedenen Auslagerungstemperaturen	57
Abbildung 42: Einfluss der Probendimensionen auf die j-E-Charakteristik im a) DC-Betrieb und b) AC-Betrieb	58
Abbildung 43: a) j-E-Charakteristik (DC) und α -Werte in Abhängigkeit der Probenhöhe	59
Abbildung 44: Aktivierungsenergie des Kornwachstums von ZnO während des Flüssigphasensinterns in Abhängigkeit der Bi_2O_3 Konzentration, zusammengestellt von Dey und Bradt ¹⁴⁰ ; <i>Reprinted from D. Dey et al.¹⁴⁰ with permission, copyright © 2005, John Wiley and Sons, Inc.</i>	60
Abbildung 45: Zwillingskorngrenze 20 aus Abbildung 33 mit Ionenstrahl abgetragenem Bereich	61
Abbildung 46: HREM-Aufnahme einer NSb_x -Probe mit 0,05 Mol% Sb_2O_3 in einer Salzsäurelösung geätzt	62
Abbildung 47: U_B/KG in Abhängigkeit der Sb_2O_3 -Konzentration bzw. der mittleren Korngröße. Punkte gleicher Farbe sind derselben Probe zuzuordnen.	65
Abbildung 48: Verteilung der Durchbruchsspannungen einzelner Korngrenzen a) einer $\text{NSb}_{0,25}$ -Probe und b) einer Probe von Tao et al. ⁴⁸ ; <i>Reprinted from Tao et al.⁴⁸ with permission of AIP Publishing</i>	66
Abbildung 49: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Pore im Querschnitt eines kommerziellen Varistors	69
Abbildung 50: Computertomographieaufnahme einer kommerziellen Varistorprobe	70
Abbildung 51: HREM-Aufnahme des polierten und geätzten Querschnitts der Proben mit Poren; a) Draufsicht und b) 30 ° gekippt.	71
Abbildung 52: a) Lichtmikroskopische Aufnahme einer porösen Probe der Komposition NSb_x b) und die dazugehörige Thermographieaufnahme	72
Abbildung 53: a) Lichtmikroskopische Aufnahme, b) Elektrolumineszenzaufnahme, c) übereinander gelagertes Bild von a und b, und d) Thermographieaufnahme der stromdurchflossenen porösen Probe	73
Abbildung 54: Elektrolumineszenzaufnahmen poröser Proben; a) ungeätzt, b) geätzt und c) Nahansicht eines Strompfades aus b) um 90 ° gedreht.	74

Abbildung 55: Elektrolumineszenzaufnahmen von einer Probe die mit a) 10 mA und b) -10 mA DC Strom belastet wurde.....	75
Abbildung 56: a) Impulsform „30/60 μ s“ und b) Messpunkt auf der j-E-Kennlinie.....	75
Abbildung 57: HREM-Aufnahme polierter und geätzter Oberflächen der mittels Impulsbelastung zerstörten Proben der Komposition M	76
Abbildung 58: HREM- und EBSD-Aufnahmen nach Impulsbelastung, 300 μ m unterhalb der Probenoberfläche; Abschnitt der EBSD-Messung ist jeweils links davon im HREM-Bild eingezeichnet	78
Abbildung 59: a) Durch Impulsbelastung mechanisch gebrochene Varistorprobe mit einem ursprünglichen Durchmesser von 10 mm; b) Querschnitt eines 7 cm im Durchmesser großen kommerziellen Hochspannungsvaristors mit Rissen nach Impulsbelastung und c) eine lichtmikroskopische Nahaufnahme davon	79
Abbildung 60: Skizze des Stromverlaufes im Falle von Poren.....	82
Abbildung 61: Versagensart in Abhängigkeit der Stromdichte und Impulsdauer nach Eda ¹¹⁸ ; <i>Reprinted from K. Eda¹¹⁸ with permission of AIP Publishing</i>	83
Abbildung 62: Spannungsabhängige j-E-Charakteristik einer kommerziellen Probe bei Raumtemperatur unter a) DC ¹⁷⁴ und b) AC; <i>Reprinted from R. Baraki et al.¹⁷⁴ with permission of AIP Publishing</i>	85
Abbildung 63: a) α und b) Durchbruchfeld in Abhängigkeit der Spannung für DC und AC ..	86
Abbildung 64: j-E-Kennlinie temperaturabhängig unter a) DC und b) AC.....	86
Abbildung 65: Spannungsabhängige j-E-Charakteristik einer kommerziellen Probe bei 215 °C unter a) DC und b) AC	87
Abbildung 66: a) Widerstandsänderung für verschiedene E-Felder und b) für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit der Spannung.....	87
Abbildung 67: a) Spannungs-Dehnungsdiagramme eines kommerziellen Varistors für verschiedene Temperaturen und b) die daraus resultierenden E-Module in Abhängigkeit der Temperatur	88
Abbildung 68: a) Druckabhängige K-Faktoren bei Raumtemperatur für verschiedene E-Felder und b) K bei 1800 V/cm in Abhängigkeit der Spannung für verschiedene Temperaturen. <i>Reprinted from Baraki et al.⁹⁵, with the permission of AIP Publishing....</i>	89

Abbildung 69: K-Faktor bei 215 °C für verschiedene E-Felder. <i>Reprinted from Baraki et al.⁹⁵, with the permission of AIP Publishing</i>	89
Abbildung 70: Arrhenius-Auftragung des Stromes für a) verschiedene E-Felder und b) Spannungen	90
Abbildung 71: Arrheniusgraphen (Punkte) bei 2 MPa für verschiedene E-Felder mit ihren Fitkurven (Linien)	92
Abbildung 72: Barrierenhöhen in a) Abhängigkeit des E-Felds für verschiedene Spannungen und b) in Abhängigkeit der Spannung für verschiedene E-Felder	93
Abbildung 73: Barrierenhöhen a) Φ_1 und b) Φ_2 als Oberflächendiagramm in Abhängigkeit des E-Feldes und der Spannung	94
Abbildung 74: Barrierenhöhen Φ_1 (oben) und Φ_2 (unten) als Oberflächendiagramm in Abhängigkeit des E-Feldes und der mechanischen Spannung im direkten Vergleich...	94
Abbildung 75: Flächengewichtungsfaktor S in Abhängigkeit der a) mechanischen Spannung und des b) E-Feldes ¹⁷⁴ ; <i>Reprinted from R. Baraki et al.¹⁷⁴ with permission of AIP Publishing</i>	95
Abbildung 76: Druckabhängige j-E-Kennlinien der Probe NSb _x mit 0,25 Mol% Sb ₂ O ₃ , a) DC und b) AC gemessen.....	96
Abbildung 77: K-Faktoren der NSb _x -Probe, ermittelt aus den DC Daten bei einem E-Feld von 800 V/cm.....	96
Abbildung 78: Thermographie einer NSb _{0,25} Probe bei verschiedenen Drücken und einer konstant anliegenden elektrischen Leistung von 1,05 W/cm ³ . Der Druck nimmt in Leserichtung von 50 MPa bis 300 MPa in 50 MPa Schritten zu.....	97
Abbildung 79: Thermographie einer NSb _{0,25} Probe bei verschiedenen Drücken und einer konstant anliegenden elektrischen Leistung von 0,8 W/cm ³ . Der Druck nimmt in Leserichtung von 50 MPa bis 300 MPa in 50 MPa Schritten zu.	98
Abbildung 80: Ramansignal aus der Datenbank für reines ZnO und Bi ₂ O ₃ und gemessenes Ramansignal der NSb _{0,25} Probe	98
Abbildung 81: Kalibrationsmessung des Ramansignals als Funktion einer von außen angelegten uniaxialen Spannung	99
Abbildung 82: Linienscan einer Ramanmessung über einer Korngrenze	100

Abbildung 83: Spannungsverteilung mit Mikrostruktur im Hintergrund. Die Skala ist in der Einheit MPa.	101
Abbildung 84: Spannungsverteilung mit kleinerem Skalenbereich, in der Einheit MPa.	101
Abbildung 85: Druckabhängige j-E-Kennlinien (DC) der NNa_x -Proben bei Raumtemperatur ¹³⁶	102
Abbildung 86: a) α -Werte und b) E_B in Abhängigkeit der angelegten Spannung und der Na-Konzentration bei Raumtemperatur; Achtung umgekehrte Achse der Na-Konzentration bei Abbildung b).....	103
Abbildung 87: K in Abhängigkeit der mechanischen Spannung für verschiedene Na-Konzentrationen; Werte wurde jeweils bei E-Feldern ermittelt, in denen K jeweils am größten war.....	104
Abbildung 88: Barrierenhöhen in Abhängigkeit des E-Feldes und der mechanischen Spannung der NNa_0 -Probe	105
Abbildung 89: Barrierenhöhen in Abhängigkeit des E-Feldes und der mechanischen Spannung der NNa_{250} -Probe.....	105
Abbildung 90: Barrierenhöhen in Abhängigkeit des E-Feldes und der mechanischen Spannung der NNa_{500} -Probe.....	105
Abbildung 91: Änderung des Widerstandes in Abhängigkeit des E-Feldes. <i>Reprinted from Baraki et al.⁹⁵, with the permission of AIP Publishing.</i>	107
Abbildung 92: Vergleich der Verläufe von Φ_1 und Φ_2 zu $\Delta R/R_0$ bei a) Raumtemperatur und b) 190 °C.....	109
Abbildung 93: K bei Raumtemperatur vor (volle Symbole) und nach (leere Symbole) einem Temperatur-, Strom- und Spannungszyklus für verschiedene Na-Konzentrationen ¹³⁶	110
Abbildung 94: a) Leckstromdichte j_L und b) α vor und nach dem Belastungszyklus in Abhängigkeit der Na-Konzentration.....	111
Abbildung 95: Einfluss von Strom- und Druckbeanspruchung bei ~200 °C auf K, gemessen bei Raumtemperatur ¹³⁶	112
Abbildung 96: j-E-Charakteristik der NNa_{250} -Proben vor und nach Belastung mit mechanischer Spannung bei verschiedenen Temperaturen ¹³⁶	113
Abbildung 97: K für NNa_{250} -Proben vor und nach Belastungen bei bestimmten Temperaturen	114

Abbildung 98: K vor und nach der Belastung mit mechanischer Spannung bei 143 °C für Proben verschiedener Na-Konzentration.....	115
Abbildung 99: Barrierenhöhen in Abhängigkeit der Spannung der Komposition NNa_0 vor und nach Druck- und Temperaturbelastung ¹³⁶	116



Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Additive und ihre Funktion	14
Tabelle 2: Korngröße, Durchbruchfeld und Nichtlinearitätskoeffizienten der NSb _x -Proben ..	50

Abkürzungsverzeichnis

ZnO	Zinkoxid
DSB	Doppel-Schottky-Barriere
P_s	spontane Polarisierung
I-U-Kennlinie	Strom-Spannungskennlinie
A^*	Richardson-Konstante
T	Temperatur
ϵ_ξ	Ferminiveau im Korn
k	Boltzmann-Konstante
Φ_B	Barrierenhöhe
V_c	kritische Spannung
ϵ	Permittivität
N_v	Zustandsdichte tiefliegender Fallen
Q_i	Grenzflächenladungen
E_c	Leitungsband
E_v	Valenzband
E_F	Ferminiveau
U_G	kontinuierliche Betriebsspannung
U_B	Durchbruchsspannung
W	Breite der Verarmungszone
KG	Korngrenze
ZKG	Zwillingskorngrenze
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl.: <i>electron backscatter diffraction</i>)
P_i	Polarisation
σ_{jk}	Komponente des mechanischen Spannungstensors
d_{ijk}	piezoelektrischer Koeffizient
S_{jk}	Verformungsfaktor
N_t	besetzte Grenzflächenzustände
N_D	Dichte ionisierter Donatoren
K	K-Faktor
R	elektrischer Widerstand
ϵ_D	Dehnung
DC	Gleichstrom
AC	Wechselstrom
K_d	effektive Ratenkonstante

I_R	resistiver Anteil des Leckstroms
n	Exponent zur Beschreibung der Degradationsstabilität eines Varistors
WC	Wolframcarbid
E_m	Elastizitätsmodul
j	Stromdichte
E	elektrisches Feld
F	mechanische Kraft
A	Querschnittsfläche
l	Länge
c_{krit}	Länge des kritischen Fehlers
K_{Ic}	Bruchzähigkeit
σ_B	Bruchfestigkeit
S	Flächengewichtungsfaktor
$\Delta\omega_{E2}$	Ramansignal
E_B	Durchbruchfeldstärke
j_L	Leckstromdichte

1 Einleitung

Ein Varistor ist ein spannungsabhängiger Widerstand. Daher stammt auch der Name, der sich aus den englischen Begriffen *variable resistor* (variabler Widerstand) zusammensetzt. Das heißt die Hauptcharakteristik ist ein nichtlineares Strom-Spannungsverhalten. Bei geringen Spannungen verhält er sich wie ein Isolator und ab einer gewissen Durchbruchsspannung sinkt der Widerstand rapide ab und der Varistor wird leitfähig. Ursache sind Doppel-Schottky-Barrieren (DSB), die sich an den Korngrenzen des halbleitenden Materials aufgrund gezielter Dotierung ausbilden. Diese DSB mit sehr hohem Widerstand brechen bei ausreichend hohen Spannungen zusammen und sorgen für das typische spannungsabhängige Verhalten. Diese und andere Eigenschaften wie ein sehr hohes Energieabsorptionsvermögen, hohe Nichtlinearität und schnelles Schaltverhalten machen die Varistoren zum idealen Spannungsableiter. Seit Matsuoka 1969¹ den Varistor basierend auf Zinkoxid entwickelte, gehört er zum Stand der Technik bezüglich Spannungsableitung. Seitdem wurde fortwährend an verschiedenen Aspekten geforscht, wie dem Einfluss gewisser Additive, diverser Herstellungsparameter oder das Degradationsverhalten. Besonders Letzteres spielt eine große Rolle, da durch Blitzeinschläge oder andere Überspannungsphänomene Varistoren in der Lage sein müssen, extrem hohen Belastungen Stand zu halten. Dennoch kann es zum Versagen oder zu Degradationserscheinungen kommen, welche es bei dem heutigen Trend in Richtung Ultra-Hochspannungsnetzen unbedingt zu vermeiden gilt. Die Ursachen können dabei genauso unterschiedlich sein, wie die Art der Ausfallerscheinung. In der Literatur wurden diese Beobachtungen bereits phänomenologisch ausführlich beschrieben, jedoch ist das physikalische Bild noch nicht ausgereift. Des Weiteren wurden oft gewisse Teilaspekte isoliert betrachtet, unabhängig von anderen Parametern. Ziel dieser Arbeit ist es daher, ein umfassendes Bild zu schaffen, das alle wichtigen Einflussfaktoren miteinander verbindet, sodass präzisere Modelle aufgestellt werden können, die es ermöglichen, mittels Computersimulationen das Verhalten von Varistoren vorauszuberechnen und dadurch Optimierungsmaßnahmen zu ergreifen. Dafür soll im ersten Teil dieser Arbeit der Einfluss der Herstellungsparameter, unter anderem die chemische Zusammensetzung, der Sinterprozess, die Mikrostruktur und die mechanische Spannungsverteilung auf die Varistorcharakteristik hin untersucht werden.

Mit den so gewonnenen Hintergrundinformationen sollen anschließend Schadensmechanismen mittels Impulsbelastungen untersucht und diskutiert werden. Ein weiterer Aspekt ist der Einfluss von Poren auf das Versagensverhalten, welcher bisher nicht

näher untersucht worden ist. Hier besteht die Annahme, dass Poren ein erhebliches Problem darstellen könnten, da diese durch die momentan benutzten Herstellungsverfahren in der Industrie unausweichlich sind. Zusätzlich führen hohe Impulsbelastungen zu enormen mechanischen Spannungen im Material. Diese Spannungen könnten in der porösen Varistorkeramik zum mechanischen Versagen führen. Außerdem könnten Poren zu einem veränderten Stromfluss im Material führen und so zu weiteren Versagensmechanismen beitragen. Um genauere Kenntnis zu erhalten, soll in dieser Arbeit der Stromfluss mittels Elektrolumineszenz- und Thermographieaufnahmen in Proben mit künstlich eingebrachten Poren analysiert werden.

Als wichtigster Punkt dieser Arbeit soll der Einfluss einer mechanischen Spannung auf die elektrische Charakteristik von Varistoren untersucht werden. Wong *et al.* haben bereits 1976 festgestellt, dass sich die Leitfähigkeit des Varistors mit mechanischer Spannung ändern lässt und haben ein Patent für die Anwendung von Varistormaterial als Drucksensor beantragt.^{2,3} In diesem werden aber weder spezifische Werte für die Anwendung als Drucksensor noch physikalische Erklärungen geliefert. Später folgten Arbeiten, die zwar die Druckabhängigkeit vom Varistorverhalten diskutiert haben, allerdings als negativen Einfluss bezüglich der Anwendung als Spannungsableiter.⁴ Jedoch wurde in keiner dieser Arbeiten der Einfluss von mechanischer Spannung auf die Barrierenhöhe analysiert bzw. temperatur- und druckabhängige elektrische Messungen durchgeführt. Hier soll genau dies durchgeführt werden, um eine geschlossene physikalische Erklärung zu ermöglichen. In Folge dessen soll auch die mögliche Anwendung als Drucksensor ausführlich analysiert und diskutiert werden. Da die gleichzeitige elektrische und mechanische Belastung bei erhöhten Temperaturen zu Degradationserscheinungen führen kann, wird dies auch Teil der Untersuchung sein. Dafür soll in Kapitel 8, anhand von unterschiedlich stark Natrium-dotierten Proben, die Degradationsursachen ermittelt werden. Natrium erwies sich dabei in der Literatur als vielversprechendes Additiv gegen die Degradation durch Elektromigration.^{116, 117}

2 Grundlagen

2.1 Allgemeines zu ZnO

ZnO ist aufgrund von intrinsischen und extrinsischen Defekten ein n-Halbleiter. Diese wurden generell als von natürlicher Herkunft vermutet, wie z.B. in der Kröger-Vink-Notation Zn_O (Zn anstelle eines O), Zn_i (Zn im Zwischengitter) und V_O (Sauerstoffleerstelle).⁵ Mittlerweile wird auch davon ausgegangen, dass eingelagerter Wasserstoff Ursache für erhöhte Leitfähigkeit sein kann. Dieser soll ausschließlich im ionisierten Zustand vorkommen.⁶ Look konnte auch zeigen, dass $\text{Zn}_\text{i}\text{-N}_\text{O}$ -Komplexe wesentlich zur Leitfähigkeit beitragen können.⁷ Die Bandlücke in ZnO beträgt etwa 3,1 - 3,3 eV.⁸

Die möglichen Kristallstrukturen von ZnO sind die Wurtzit-, Zinkblende- und NaCl-Struktur. Unter Umgebungsbedingungen ist die Wurtzitstruktur (s. Abbildung 1) die thermodynamisch stabile Phase von ZnO. Die dazugehörige kristallographische Punktgruppe lautet $\text{P6}_3\text{mc}$ (186). Dabei ist die Koordinationszahl von Zink und Sauerstoff jeweils vier. Die zwei Gitterparameter der Einheitszelle betragen $a = 0,3249 \text{ nm}$ und $c = 0,5207 \text{ nm}$, damit ist das c/a -Verhältnis 1,602 und weicht etwas von der perfekten hexagonal dichtest gepackten Einheitszelle ($c/a = 1,633$) ab. Die Stapelfolge in c -Richtung lautet ABAB, wobei die Stapelfolge in einer Richtung mit Zink (0001) endet und in der anderen Richtung (000 $\bar{1}$) mit Sauerstoff. Somit besteht aufgrund der ionischen Bindungsnatur eine Polarität in der Struktur des ZnO.⁹ Die entstehenden Nettodipolmomente pro Einheitszelle entlang der c -Achse löschen sich im Vollmaterial aus, jedoch verursachen sie Polarisationsladungen an den O- und Zn-terminierten Oberflächen. Diese theoretische spontane Polarisierung ist mit $P_s = -0,057 \text{ C/m}^2$ recht groß. Die gebundene Flächenladungsträgerkonzentration beträgt an der (000 $\bar{1}$)-Fläche $-3,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ und an der (0001)-Fläche entsprechend, jedoch positiv^{10,11}.

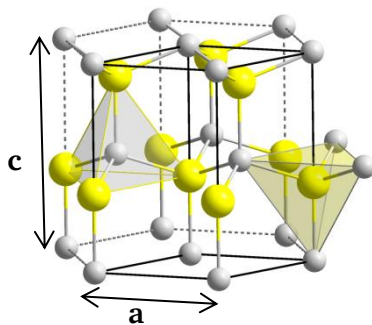


Abbildung 1: Einheitszelle der Wurtzitstruktur (O gelb, Zn grau)

2.2 Allgemeine Charakteristik eines Varistors

Ein Varistor ist ein variabler Widerstand. Dabei ändert sich der elektrische Widerstand mit der angelegten elektrischen Spannung. Die Hauptcharakteristik ist also ein starkes nicht lineares Strom-Spannungsverhalten (s. Abbildung 2). Bei kleinen Spannungen bis zur sogenannten kontinuierlichen Betriebsspannung U_G verhält er sich wie ein sehr großer ohmscher Widerstand. Ab einer bestimmten Durchbruchspannung U_B sinkt jedoch der Widerstand des Varistors rapide um mehrere Größenordnungen ab, bis dieser wieder ohmsches Verhalten zeigt (ab U_P). So lässt sich die Strom-Spannungskennlinie (I-U-Kennlinie) in drei Bereiche einteilen. Die Schaltzeit liegt dabei im Piko- bis Nanosekundenbereich.

A) Leckstrombereich

Dieser Bereich liegt etwa unterhalb von 10^{-4} A/cm² und weist hochohmiges Verhalten auf. Der Leckstrom, der hier fließt, ist stark temperaturabhängig. Im AC Betrieb besteht der Strom hier hauptsächlich aus einem kapazitiven und einem resistiven Anteil. Aufgetragen werden in diesem Fall die Spannungsmaxima gegen den resistiven Anteil des Stroms. Der resistive Anteil kann durch den Strom abgeschätzt werden, der in Phase mit den Spannungsmaxima liegt. Der Strom wird hauptsächlich durch den Korngrenzwiderstand bestimmt.

B) Nichtlinearer Bereich

In dem wichtigsten Abschnitt der Kurve nimmt die Stromstärke über 6 – 7 Größenordnungen zu, bei nur geringer Erhöhung der Spannung. Beschrieben werden kann dieser Bereich durch folgende Gleichung:

$$I = \left(\frac{V}{C}\right)^\alpha \quad (1)$$

Dabei ist α der Nichtlinearitätskoeffizient. Je größer dieser Wert, desto stärker nimmt der Strom mit der Spannung zu und desto schneller kann der Varistor zwischen nichtleitendem und leitendem Zustand schalten. Die Werte liegen meist zwischen 30 und 80¹². Der Beginn dieses Abschnitts wird mit der Schaltspannung oder auch Durchbruchspannung U_B definiert, der je nach Probendimensionierung zwischen $U_B \approx 3$ V und $> 10^4$ V liegen kann.

C) Hochstrombereich

Nach dem nichtlinearen Bereich folgt wieder ohmsches Verhalten, womit sich α dem Wert eins nähert. Hier wird der Widerstand der Probe hauptsächlich durch den spezifischen Widerstand der Körner bestimmt.

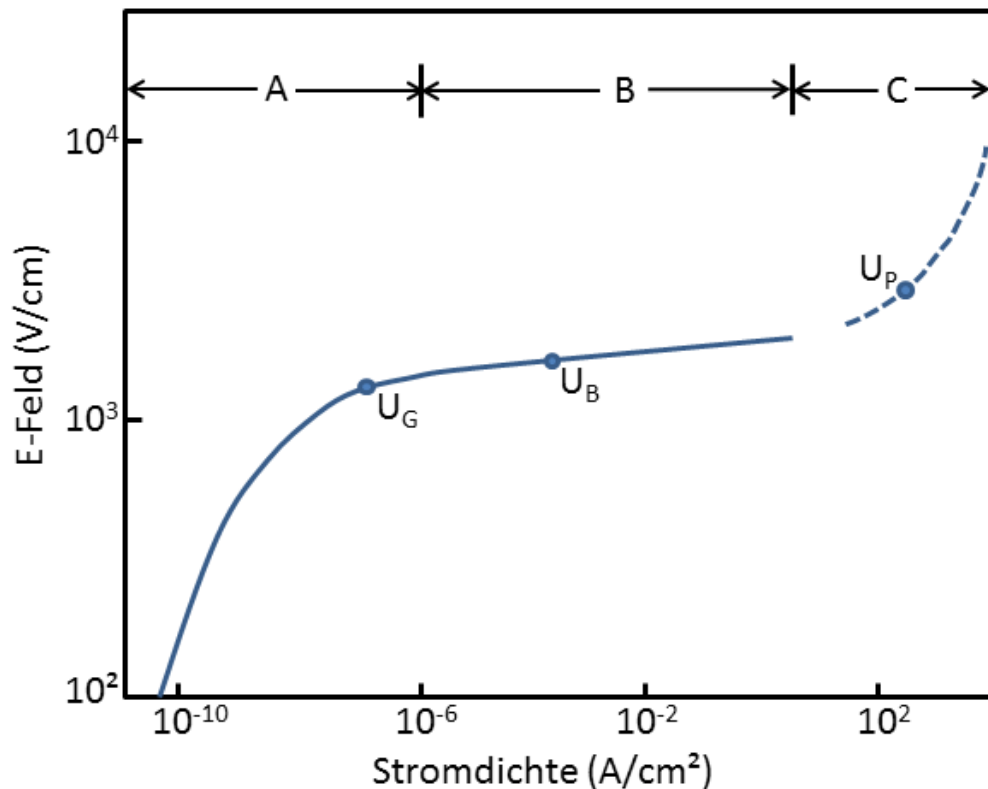


Abbildung 2: Typische Strom-Spannungskennlinie eines Varistors; gezeichnet nach Greuter *et al.*¹³

Durch diese typische Charakteristik ist es möglich geworden, solche Materialien als Überspannungsableiter einzusetzen. Ist ein Varistor parallel zum Verbraucher geschaltet (s. Abbildung 3), so fließt nahezu der gesamte Strom während des Betriebes durch den Verbraucher, da der Varistor einen viel höheren Widerstand aufweist. Kommt es jedoch zu einer Überspannung, die über der Durchbruchspannung des Varistors liegt, sinkt der Widerstand des Varistors, woraufhin der Strom auch über diesen abgeleitet wird. Da die I-U-Kennlinie symmetrisch zu U ist, wodurch die Polarität keine Rolle spielt, können Varistoren sowohl unter Gleich- als auch Wechselspannung betrieben werden. Varistoren können über weite Spannungs- und Strombereiche eingesetzt werden, von einigen Volt bis hinein in den Kilovoltbereich und vom Mikroampere- bis zum Kiloamperebereich. Dasselbe gilt auch für das Energieaufnahmevermögen, das sich von einigen Joule bis in den Kilojoulebereich erstreckt. Matsuoka war der Erste, der solch eine Keramik auf der Basis von ZnO entwickelt hat.¹⁴⁻²⁸

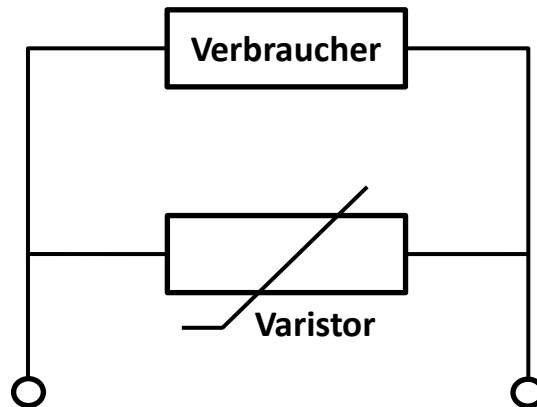


Abbildung 3: Skizze der Verschaltung eines Varistors

2.3 Mikroskopische Erklärung für das Varistorverhalten

Der Grund für das nicht lineare Verhalten von Varistoren ist eine elektrostatische Barriere an den Korngrenzen^{12,17-23,29,30}. Es wird angenommen, dass Korn und Korngrenze aus demselben halbleitenden Material bestehen, jedoch soll die Korngrenze reich an Defekten und Dotanden sein. Die Defekte können freie Bindungsstellen an der Grenzfläche (engl.: *dangling bonds*) oder andere Grenzflächendefekte sein, die aufgrund der kristallographischen Fehlpassung benachbarter Körner entstehen können. Auch bestimmte Dotierelemente oder Störstellen reichern sich an der Korngrenze an und können als Donator bzw. als Akzeptorniveaus dienen. Dadurch existieren innerhalb der Bandlücke in der Korngrenze zusätzliche elektronische Zustände. Als Hauptursache werden die Dotierelemente Bismut, Praseodymium oder ähnliche Elemente mit großen Ionenradien genannt, die diese Zustände indirekt hervorrufen sollen³¹⁻³³. Das Fermi-Niveau E_F in der Korngrenze ist somit eine andere als in den zwei angrenzenden Körnern (s. Abbildung 4). Im Material passen sich diese Fermi-Niveaus jedoch an, um ein thermodynamisches Gleichgewicht zu erreichen. Dies geschieht dadurch, dass Elektronen aus beiden Seiten des korngrenznahen Bereiches aus ionisierten leitungsbandnahen Störstellen und zusätzlich aus tiefer liegenden Donatorniveaus innerhalb der Bandlücke in die Korngrenze fließen und dort die elektronischen Akzeptorzustände der Defekte oder Dotanden besetzen. Die Gibbs-Energie der Elektronen ist nun angeglichen. Zurück bleibt in beiden Richtungen des korngrenznahen Bereichs eine Raumladungszone, die positiv geladen ist und vom Betrag genau so groß ist wie die negative Ladung der Korngrenze. Diese Ladungen sind die Ursache für ein symmetrisches elektrostatisches Feld an der Korngrenze, welches zu einer Bandverbiegung des Leitungs- und Valenzbandes in Form einer Doppel-

Schottky-Barriere (DSB) führt. Daher ist das Verhalten eines Varistors weitgehend unabhängig von der Polarität.^{28,30,34,35}

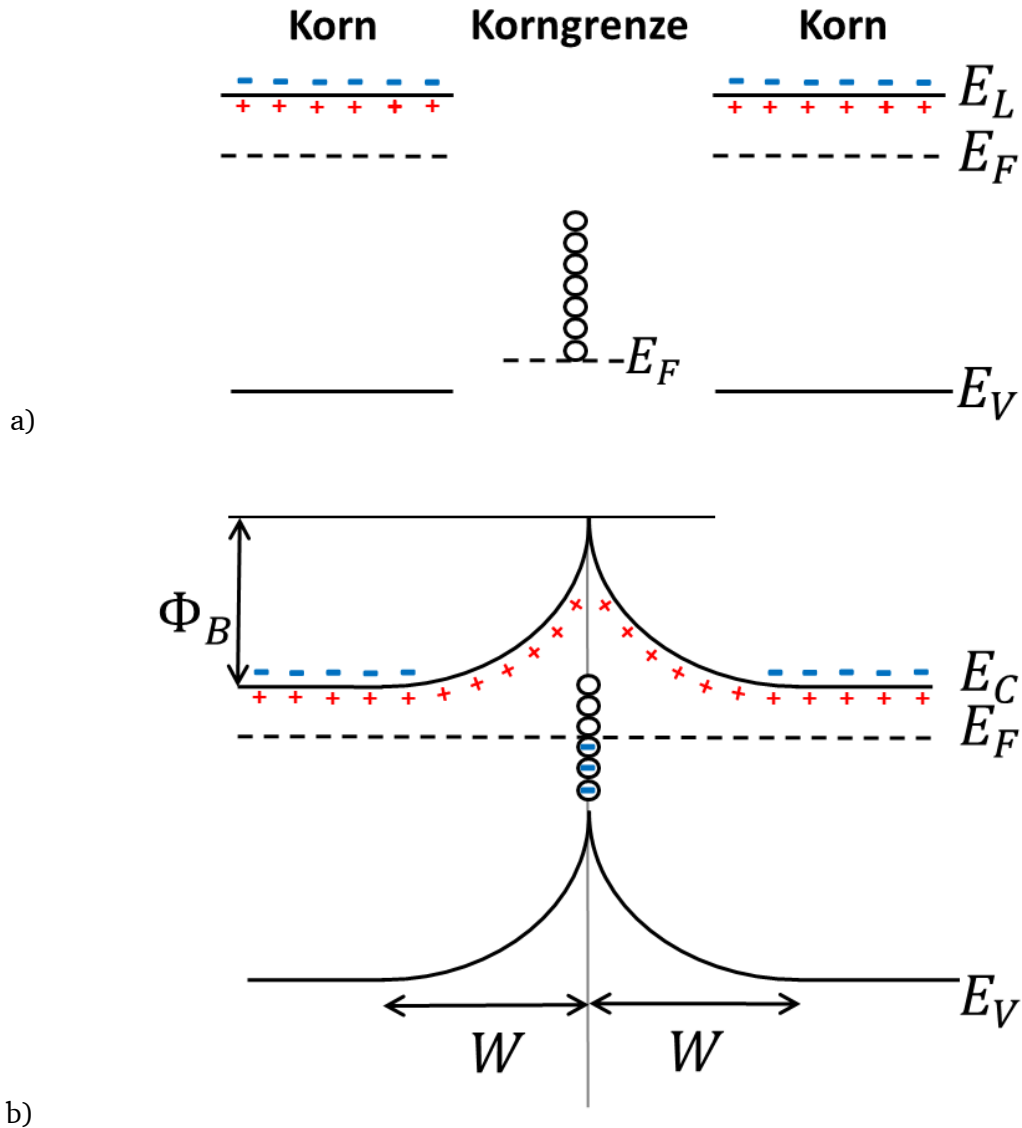


Abbildung 4: a) Elektronische Bandstruktur im Korn und in der Korngrenze; b) Doppel-Schottky-Barriere an einer Korngrenze; skizziert nach Clarke¹²

Wird nun ein äußeres elektrisches Feld angelegt, verformt sich die elektronische Bandstruktur (s. Abbildung 5). Auf der negativen Seite des Feldes erhöht sich das Fermi-niveau, da sich dieser Teil der DSB in Durchlassrichtung befindet. Auf der positiven Seite (Sperrrichtung) wird das Fermi-niveau gesenkt. Hierbei muss beachtet werden, dass der Großteil des elektrischen Feldes an der sperrenden Seite der DSB abfällt. Dies kann verglichen werden mit zwei in Serie geschalteten Widerständen, bei denen die Spannung, den Gesetzen der

Elektrotechnik nach, hauptsächlich am höheren Widerstand abfällt, was in diesem Fall die sperrende Seite der Barriere ist. Folglich ist dort die Bandverbiegung am größten. Wenn nun das Feld klein ist, fließt nur ein geringer Leckstrom in Feldrichtung, da die Elektronen erst thermisch aktiviert werden müssen, um die Barriere zu passieren. Hinzu kommt, dass die Elektronen zusätzlich an der Korngrenze gefangen und wieder freigelassen werden können und sich somit ein dynamischer Fluss der gefangenen Elektronen zwischen den Körnern und der Korngrenze einstellt. Die dadurch resultierende Stromdichte j kann durch Gleichung 2 beschrieben werden.^{12,30}

$$j = A^* \cdot T^2 e^{(-(e\Phi_B(V) + \varepsilon_\xi)/kT)} e^{-eV/kT} \quad (2)$$

Dabei ist A^* die Richardson-Konstante, T die Temperatur, ε_ξ das Ferminiveau der angrenzenden Körner, V die angelegte Spannung und k die Boltzmann-Konstante. Die Barrierenhöhe Φ_B kann abgeschätzt werden durch Gleichung 3³⁰.

$$\Phi_B(V) = \frac{V_C}{4} \left(1 - \frac{V}{V_C}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

$$V_C = Q_i^2 (2\varepsilon\varepsilon_0 e \sum_{v=0}^n N_v)^{-1} \quad (4)$$

V_C ist eine kritische Spannung, die von der Grenzflächenladung, der Permittivität ε und der Zustandsdichte tiefliegender Fallen N_v abhängt. Die Barrierenhöhe sinkt dabei mit steigender Kornleitfähigkeit, da das Verhältnis zwischen Ladungen im Korn und an der Korngrenze geringer wird. Aus diesem Grund kann die Barriere zusammenbrechen, wenn die Kornleitfähigkeit zu groß wird. Umgekehrt, wenn die Kornleitfähigkeit zu klein wird, existiert auch keine Barriere, da das Ferminiveau zu tief liegt, um erst Zustände in der Korngrenze zu füllen. Des Weiteren wäre der Gesamtwiderstand des Bauteils zu hoch für die effektive Anwendung als Varistor, denn Korn- und Korngrenz widerstände sind in Serie geschaltet. Die Voraussetzung für eine Barriere ist also eine gewisse Differenz in den Ferminiveaus zwischen Korn und Korngrenze. Nach Gleichung 3 sinkt die Barrierenhöhe mit steigender Spannung, d.h. das Leitungsband an der Grenzfläche sinkt. Im selben Maße wie das Leitungsband, sinken auch die Grenzflächenzustände. Dadurch kommen noch unbesetzte Grenzflächenzustände unter das Ferminiveau an der Korngrenze, dem sogenannten Quasiferminiveau, und werden

infolgedessen besetzt. Dieses Phänomen sorgt für die Stabilisierung der Barriere und wird hier als Barrierenpinning (engl.: *barrier pinning*) bezeichnet. Im Allgemeinen ergibt sich dadurch eine enge wechselseitige Abhängigkeit zwischen der Barrierenhöhe Φ_B und den Grenzflächenladungen Q_i . Typische Größen sind für die Dichte der Fallen $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, die Dichte der ionisierten Donatoren $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, die Barrierenhöhe 0,8 eV und die Durchbruchsspannung pro Korngrenze 3,2 – 3,4 V. Daraus würde sich eine Verarmungszone mit der Breite von etwa $0,1 \mu\text{m}$ ergeben mit einer dazugehörigen elektrischen Durchbruchfeldstärke von $\sim 1 \text{ MV/cm}$ in unmittelbarer Umgebung der Korngrenze. Aufgrund der Anordnung leitender Körner und sehr dünnen nicht leitenden Barrieren entstehen somit hohe Kapazitäten. Dies erklärt auch die hohe relative Permittivität von Varistoren, die bei etwa 1000 liegt.^{12,28,30,36}

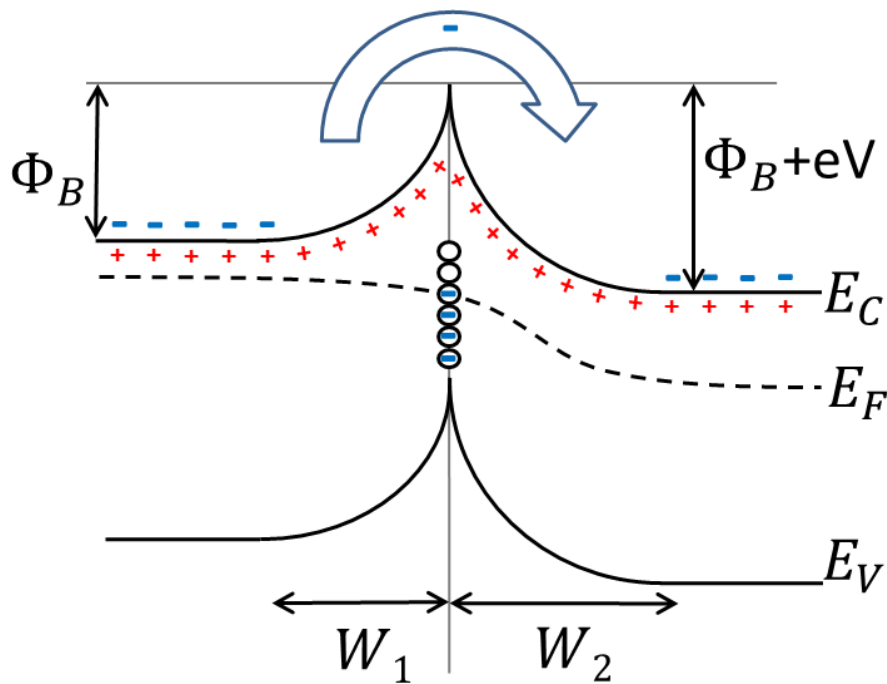


Abbildung 5: Doppel-Schottky-Barriere beim Anlegen eines elektrischen Feldes im Leckstrombereich; skizziert nach Greuter *et al.*¹³

Ab einer bestimmten von außen angelegten Durchbruchsspannung U_B sinkt nun der makroskopische Widerstand um mehrere Größenordnungen. Dieses Modell des Stromtransportes mittels Elektronenfluss über die DSB beschreibt gut die Varistorcharakteristik im Leckstrombereich als auch die dazugehörige Temperaturabhängigkeit, jedoch liefert sie keine Erklärung für Nichtlinearitätskoeffizienten,

die weit über 50 liegen. Dafür wurde erstmals von Mahan *et al.*²² postuliert, dass Minoritätsladungsträger, also Löcher, an der elektrischen Leitung beteiligt sind. Dies wurde später von Pike *et al.*³⁷ durch das Beobachten von Elektrolumineszenz bei 3,2 eV, was im Bereich der Bandlückenenergie liegt, bestätigt. Dabei steigt die Intensität der Elektrolumineszenz mit wachsendem α und ist des Weiteren proportional zum Quadrat der Stromstärke. Die Löcher sollen durch Stoßionisation entstehen. Dabei werden Elektronen an der Barriere durch das hohe lokale elektrische Feld beschleunigt und thermalisieren entweder oder erreichen so hohe Energien, dass sie durch Stoßionisation von Valenz- und Akzeptorzuständen Elektronen-Loch-Paare generieren (s. Abbildung 6). Im elektrischen Feld der Verarmungszone bewegen sich die so generierten Löcher zurück in Richtung der negativ geladenen Korngrenze, wo sie mit den dort gefangenen Elektronen rekombinieren. Dadurch erniedrigt sich die Barrierenhöhe, wodurch wiederum mehr Elektronen in der Lage sind, die Barriere zu überwinden und Elektronen-Loch-Paare generieren können. Dieser lawinenartige Prozess führt zum schlagartigen Abbau der Barriere, was auch Grund für den drastisch abnehmenden elektrischen Widerstand ist. Weiterhin bestätigt diese Theorie das Auftreten von beobachteten negativen Kapazitäten im Bereich der Durchbruchsspannung.^{13,26,36,38}

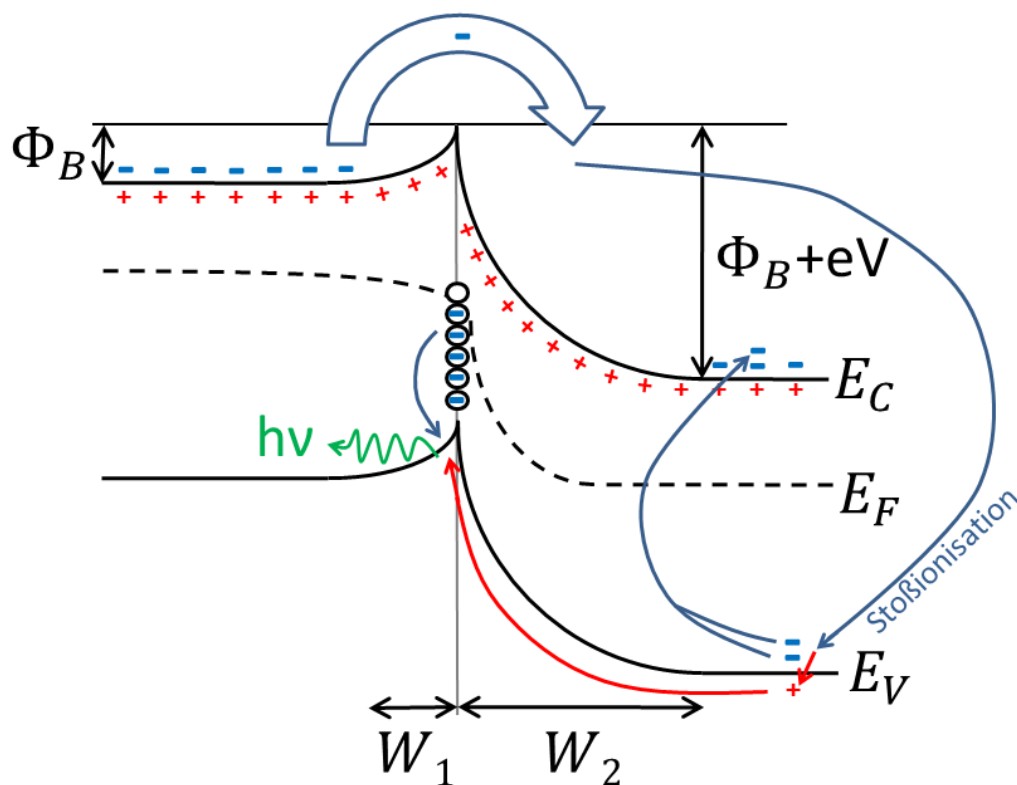


Abbildung 6: Elektronische Bandstruktur an der Korngrenze bei angelegtem elektrischen Feld oberhalb der Durchbruchsspannung, skizziert nach Greuter *et al.*¹³

Zuletzt ist noch Tunneln als Leitungsmechanismus durch die Barriere in Betracht zu ziehen. Jedoch wird hier nicht genauer darauf eingegangen, da die anderen Leitungsmechanismen bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen deutlich dominieren. Lediglich bei tiefen Temperaturen sollte Tunneln mitberücksichtigt werden.³⁹⁻⁴²

2.4 Mikrostruktur und Dotanden

Da das Zusammenspiel zwischen Korn und Korngrenze das nichtlineare Strom-Spannungsverhalten eines Varistors bestimmt, spielt die Mikrostruktur eine fundamentale Rolle.

Mehrheitlich werden die auf Bismut basierenden ZnO Varistoren über Flüssigphasensintern hergestellt. Als Hauptadditiv zum ZnO kommen neben Bi_2O_3 weitere Additive wie Cobalt-, Mangan- oder Antimonoxid hinzu. Auch wenn die Zusammensetzung variieren sollte, so bleibt das für Flüssigphasensintern typische Bild der Mikrostruktur. Sie besteht aus großen polyedrischen ZnO Körnern und einer zweiten bismutreichen Phase an den Tripelpunkten. Die mittlere Korngröße der ZnO Körner liegt meist zwischen $10\text{ }\mu\text{m}$ und $20\text{ }\mu\text{m}$. Auch Spinellphasen ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) treten auf, vor allem an Tripelpunkten, aber auch auf ZnO Körnern. Die Spinellkörner unterscheiden sich von den ZnO Körnern durch ihre oktaedrische Form und dadurch, dass sie deutlich kleiner sind. Auch eine Pyrochlorphase ($\text{Bi}_2(\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_6$) kann auftreten, welche sich bei höheren Sinter Temperaturen zunehmend in die Spinellphase umwandelt.^{12,43-45}

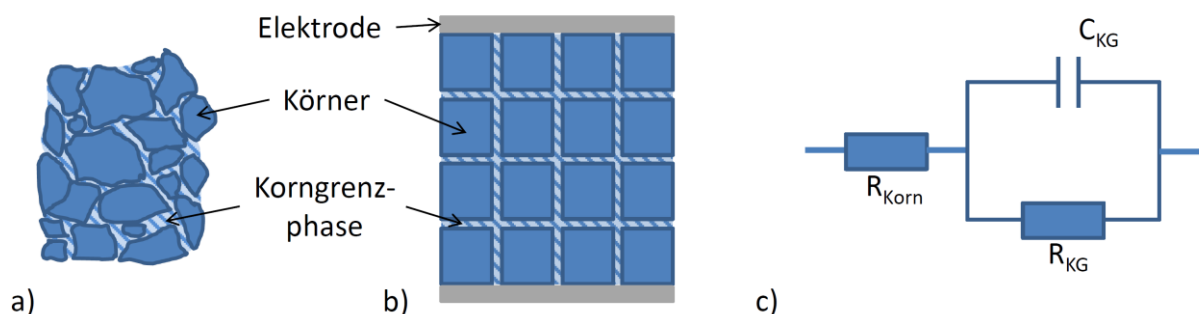


Abbildung 7: Skizze der (a) realen und (b) idealen Mikrostruktur eines Varistors, gezeichnet nach Emtage¹⁹; sowie (c) das dazugehörige elektrische Ersatzschaltbild, wobei R_{Korn} der Widerstand des Korns ist und R_{KG} und C_{KG} der resistive und kapazitive Beitrag der Korngrenze sind, gezeichnet nach Bueno *et al.*⁴⁶

2.4.1 Einfluss der Korngrenze

Anders als in Abbildung 7b sieht die Mikrostruktur im Realen nicht derart homogen aus und auch unterscheiden sich die Korngrenzen (KG) in ihrer elektrischen Charakteristik. So wurde gezeigt, dass es Unterschiede in den Durchbruchsspannungen einzelner Varistorkorngrenzen und in der Form derer I-U-Kennlinien gibt und, dass inaktive KG existieren, die keine Varistoreigenschaft zeigen.^{34,47-49}

Laut Leach ist die Mehrheit der DSBs nicht symmetrisch (etwa 90 %)⁵⁰. Sie soll nur dann symmetrisch sein, wenn beide benachbarten ZnO Körner dieselbe Orientierung zur polaren Basalebene (0001) haben. Die Mehrheit der Korngrenzstrukturen war so, dass eine Grenzfläche nah an der Basalebene orientiert war und die andere viel weiter entfernt. In diesen Fällen wurde der elektronenstrahlinduzierte Strom (EBIC) an der Seite der KG unterdrückt, an der die Orientierung der Grenzfläche nah an der Basalebene lag. So kann sich die Barriere auch innerhalb einer gekrümmten KG, aufgrund der Orientierungsänderung der KG ändern. Leach hat dies mit Elektronenrückstreubeugung (EBSD) und EBIC herausgefunden, indem er die Kristallorientierung mit der elektrischen Charakteristik der entsprechenden KG korreliert hat⁵⁰. Grund könnten speziell ermöglichte Stellen der Segregation für spezifische Additive mit deren jeweiligen Störstellenniveaus sein oder die lokalisierte Präsenz bestimmter Zustände, die durch die jeweilige Korngrenzstruktur ermöglicht wird, wie z.B. freie Bindungsstellen.^{30,34,35,50}

Olsson und Dunlop⁴⁷ haben vorher schon einzelne KG in ZnO Varistoren charakterisiert. Dabei haben sie vier Arten von Grenzflächen festgestellt:

- 1) ZnO/ZnO Korngrenzen mit einer dünnen (~ 2 nm) amorphen Bismut reichen Zwischenschicht zeigten Durchbruchsspannungen von 3,6 V. Diese waren am häufigsten vertreten.
- 2) ZnO/ZnO Korngrenzen ohne intergranulare Zweitphase, aber mit intergranular segregiertem Bismut wiesen eine Durchbruchsspannung von 3,2 V auf.
- 3) Grenzflächen zwischen ZnO und einer dickeren intergranularen Bi_2O_3 -Schicht zeigten asymmetrisches Verhalten, mit Durchbruchsspannungen von 3,2 V für die eine Polarität ($\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$) und entweder 0,4 V oder 0,9 V für die andere Polarität ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$).
- 4) Kein Varistorverhalten zeigten Grenzflächen zwischen ZnO und Pyrochlor ($\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_3\text{O}_{14}$). Dies kann der Grund inaktiver KG sein, da ein kleiner Anteil an Pyrochlor zwischen zwei ZnO Körnern ausreicht um diese kurzzuschließen.

Proben, die nach der Sintertemperatur in Wasser abgeschreckt wurden, zeigten kein Varistorverhalten. Folglich sollten die Barrieren erst während des langsamen Abkühlvorgangs entstehen.⁴⁷ Eine Annahme für barrierelose KG ist ein Mangel an Sauerstoff. So zeigen Temperaturbehandlungen in sauerstoffarmer Atmosphäre einen Rückgang der Varistorcharakteristik und es wurde gezeigt, dass Sauerstoff essentiell für die Bildung der Doppel-Schottky-Barriere ist.^{49,51,52}

Eine weitere Besonderheit stellen Zwillingskorngrenzen (ZKG) in ZnO Varistoren dar. Dabei gibt es bestimmte Additive, welche die Ausbildung derartiger Korngrenzen auslösen, wie z.B. Sb_2O_3 , TiO_2 oder SnO_2 . Somit enthält die Mikrostruktur fast aller kommerziellen Varistoren ZKGs. Bei genauerem Betrachten der Mikrostruktur fällt auf, dass sogar fast jedes Korn an solch einer ZKG grenzt.⁵³ Haskell *et al.* haben mittels Spannungskontrastmikroskopie und elektrischen DC-Punktkontaktmessungen bestimmen können, dass die ZKG im Durchschnitt eine höhere Durchbruchspannung (~ 2 V bzw. 65 % höher) haben als die gewöhnlichen bismuthaltigen KG. Umgekehrt soll der Leckstrom etwa 10 % höher sein und der α -Wert 10 % kleiner. Die ZKG sollen dabei eine dünne antimonhaltige Spinellschicht besitzen.⁵⁴ Die atomare Struktur der ZKG wird gut von Daneu *et al.* beschrieben.⁵³

2.4.2 Einfluss von Additiven

Die meisten Varistoren basieren auf über 90 Mol% ZnO, welches das Kornmaterial bildet. Als Hauptadditiv wird entweder Bi_2O_3 oder Pr_6O_{11} verwendet, welche die Korngrenzen elektrisch aktivieren und für das typische Varistorverhalten sorgen^{14,36,55}. Außer diesen beiden Hauptadditiven wird momentan auch an V_2O_5 als Alternative geforscht, da dieses im Gegensatz zu den anderen eine tiefere Sintertemperatur unterhalb des Schmelzpunktes von Silber möglich macht ($< 961^\circ\text{C}$). Dadurch können Mehrschichtvaristoren auch mit Silber als Zwischenelektroden gesintert werden und es kann somit auf die teureren Elemente wie Platin oder Palladium verzichtet werden⁵⁶⁻⁶¹.

Neben diesen Hauptadditiven gibt es eine Vielzahl an Dotierelementen die meist parallel als Oxide oder Carbonate in verschiedensten Konzentrationen beigemischt werden. Einige wichtige sind in folgender Tabelle aufgelistet.

Tabelle 1: Additive und ihre Funktion

Additive	Funktion
Al	<ul style="list-style-type: none"> • Erhöhung der Kornleitfähigkeit und des Nichtlinearitätskoeffizienten^{55,62-65}
Cr, Co, Mn, Sb	<ul style="list-style-type: none"> • Erhöhung der Nichtlinearität^{36,55,66,67}
Cr, Ni, Sb	<ul style="list-style-type: none"> • Erhöht die elektrische Stabilität⁵⁵
Sb	<ul style="list-style-type: none"> • Hemmt das Kornwachstum • Verursacht Zwillingskorngrenzbildung^{53,55,64,68}
Si	<ul style="list-style-type: none"> • Hemmt Kornwachstum^{36,55}

2.5 Herstellung

Der Herstellungsprozess für Varistorkeramiken besteht im Allgemeinen aus den gleichen Schritten, welche im Experimententeil dieser Arbeit ausführlicher behandelt werden.^{13,15,36} Es gibt jedoch einige Herstellungsparameter, die einen großen Einfluss auf die Charakteristik der Varistoren haben können. Diese werden im Folgenden kurz erläutert.

2.5.1 Einfluss der Sintertemperatur

In ZnO-Bi₂O₃ basierten Varistoren bildet sich bei 740 °C ein Eutektikum zwischen ZnO und Bi₂O₃ aus. Bei Erreichen dieser Temperatur beginnt das Bi₂O₃ zu verdampfen. Dadurch reduziert sich beispielsweise der Nichtlinearitätskoeffizient zunehmend, sobald die Sintertemperatur einen gewissen Wert übersteigt. Grund soll eine geringere Grenzflächenzustandsdichte sein, aufgrund einer geringeren Konzentration an den volatilen Bestandteilen Bi₂O₃ und Sb₂O₃. Die optimale Sintertemperatur und Haltezeit hängen von vielen Parametern ab, wie z.B. der Zusammensetzung, der Ausgangspartikelgröße, der Sinterumgebung (Behälter, Atmosphäre und Pulverbett) oder der Probendimension. Auch sinkt die Durchbruchsspannung mit steigender Sintertemperatur, aufgrund von Kornwachstum. Ist die Mikrostruktur gröber, gibt es weniger Korngrenzen zwischen den Elektroden, die geschaltet werden müssen. Folglich ist auch eine geringere Gesamtspannung nötig, um den gesamten Varistor zu schalten.⁶⁹⁻⁷⁵

2.5.2 Einfluss der Wärmebehandlung

Beim Herstellungsprozess von ZnO Varistoren folgt oft nach dem Sintern eine thermische Nachbehandlung bei erhöhten Temperaturen.⁷⁶⁻⁷⁹ Dieser Schritt soll dazu beitragen, Varistoren gegen elektrische Degradation zu stabilisieren. Dabei sollen sich laut Takada *et al.*⁷⁷ Spinellpartikel an den Korngrenzen homogen fein dispergieren, wodurch die Mobilität von Sauerstoff- oder Zn^{2+} -Ionen sinken soll. Die Migration dieser beiden Ionen wird unter anderem für die Degradation von ZnO Varistoren verantwortlich gemacht (s. Abschnitt 2.8.1). Gupta *et al.*^{76,78} haben festgestellt, dass vor allem thermische Behandlungen bei 600 °C – 700 °C Grenzflächenzustände, Zustände in der Verarmungszone und die Dichte an negativ geladenen Zinkleerstellen an den Grenzflächen reduzieren und zu einer höheren Degradationsstabilität des Varistors führen. Takeumura *et al.*⁸⁰ hingegen propagieren Phasenumwandlungen zwischen β - und γ - Bi_2O_3 , die mit Volumenänderungen verbunden sind, sowie weiteren mechanischen Spannungen die von der bismutreichen Phase beim Abkühlvorgang entstehen. Diese mechanischen Spannungen sollen die Doppel-Schottky-Barrieren beeinflussen (s. Abschnitt 2.6.3) und sich negativ auf die Degradationsstabilität auswirken.

2.6 Piezoelektrischer Beitrag

2.6.1 Piezoelektrizität

Der piezoelektrische Effekt kann in zwei Kategorien eingeteilt werden.

- Der direkte piezoelektrische Effekt beschreibt das Auftreten einer elektrischen Polarisation P_i bei Anlegen einer mechanischen Spannung σ_{jk} auf einen Festkörper:

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk} \quad (5)$$

- Der inverse piezoelektrische Effekt beschreibt das Auftreten einer Verformung S_{jk} bei Anlegen eines elektrischen Feldes E_i :

$$S_{jk} = d_{ijk}E_i \quad (6)$$

Grund für dieses Verhalten ist die Kristallstruktur piezoelektrischer Materialien. Sie besitzen keine Inversionssymmetrie, außer der Punktgruppe (432). Dadurch ist es möglich, die positiven und negativen Untergitter des Kristalls so gegeneinander zu verschieben, dass der positive und negative Ladungsschwerpunkt nicht mehr deckungsgleich sind und somit eine Nettoladung zustande kommt. Dies äußert sich durch eine messbare elektrische Spannung am Kristall. Wie auch an den Gleichungen (5) und (6) zu erkennen, ist dieser Zusammenhang zwischen den Größen linear. d_{ijk} ist dabei der piezoelektrische Koeffizient und ist ein Materialparameter, welcher beschreibt, wie groß der piezoelektrische Effekt im jeweiligen Material ist.⁸¹⁻⁸³

2.6.2 Piezoelektrischer Einfluss auf Schottky-Barrieren

Wird ein n-Halbleiter mit einem Metall in Kontakt gebracht, gleichen sich die Fermi-niveaus der beiden Systeme an. Dies geschieht dadurch, dass negative Ladungen aus dem n-Halbleiter in das Metall fließen. Zurück bleiben positiv geladene Donatoren im Halbleiter. Infolgedessen kommt es zu einer Bandverbiegung, wie in Abbildung 8a zu sehen ist. Die Bandverbiegung entspricht dabei der Differenz der beiden Austrittsarbeiten von Metall und Halbleiter im isolierten Zustand. Die elektronische Barriere, die am Kontakt entstanden ist, wird Schottky-Barriere genannt.^{84,85}

Handelt es sich bei dem n-Halbleiter gleichzeitig auch um ein Piezoelektrikum, ist es möglich, durch dehnungsinduzierte Polarisationsladungen die Schottky-Barriere zu beeinflussen. In Abbildung 8b ist schematisch dargestellt, wie sich die Barrierenhöhe Φ_B erniedrigt, wenn die von außen angelegte mechanische Spannung σ so gerichtet ist, dass eine Polarisation P verursacht wird, welche positive Ladungen an der Schottky-Barriere induziert. Umgekehrt würde sich die Barriere erhöhen, wenn negative ionische Ladungen an der Grenzfläche induziert werden^{86,87}. Seit kurzem fallen Phänomene dieser Art auch unter dem Begriff *piezotronics*. Mit diesen halbleitenden und gleichzeitig auch piezoelektrischen Materialien, wie z.B. ZnO, GaN oder InN, sollen neuartige Anwendungen, z.B. in Richtung von Nanogeneratoren, piezoelektrischen Dioden oder Sensoren möglich werden.⁸⁶⁻⁹¹

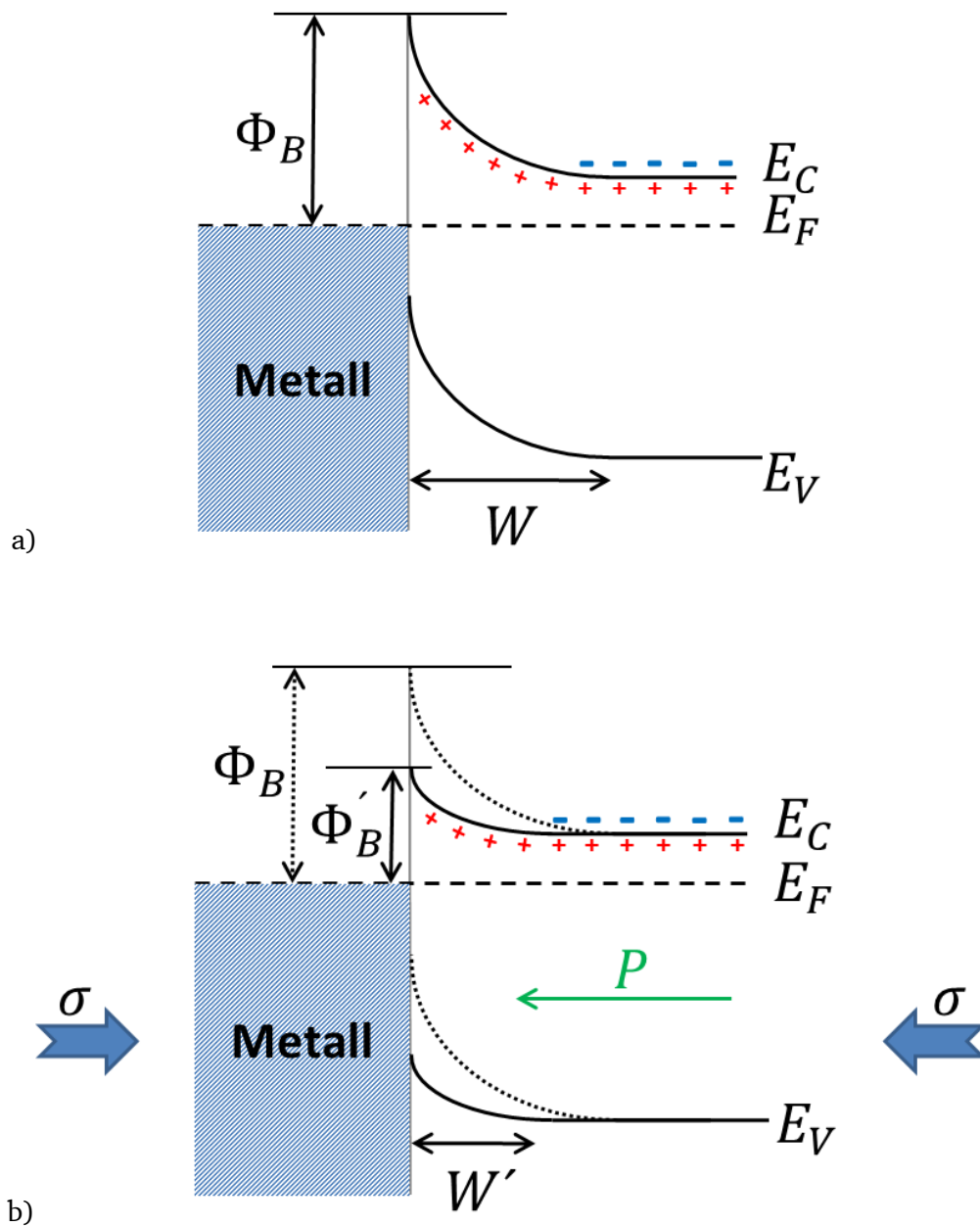


Abbildung 8: a) Banddiagramm an einem Schottky-Übergang zwischen Metall und piezoelektrischem n-Halbleiter b) unter mechanischer Spannung. Der Polarisationsvektor zeigt dabei vom negativen zum positiven Ladungsschwerpunkt.

2.6.3 Piezoelektrischer Einfluss auf Varistoren

Es existieren interne mechanische Spannungen in ZnO Varistoren, aufgrund der kristallographisch anisotropen thermischen Ausdehnung der Bestandteile, sowie des Unterschieds der thermischen Ausdehnung zwischen den einzelnen Phasen. Da ZnO pyroelektrisch und somit auch piezoelektrisch ist, führen diese Spannungen zu einem

Nettodipolmoment, welches die Doppel-Schottky-Barrieren an den Korngrenzen verändert und damit auch das Strom-Spannungsverhalten⁴. Die piezoelektrischen Verzerrungskoeffizienten liegen bei $d_{33} = 12,4 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ und $d_{31} = -5,12 \times 10^{-12} \text{ C/N}^{92}$ und der piezoelektrische Spannungskoeffizient bei $e_{33} = 0,96 \text{ As/m}^2$. Die unterschiedlichen Permittivitäten von ZnO betragen: $\epsilon_{11}^T = 8,67$, $\epsilon_{33}^T = 11,26$, $\epsilon_{11}^S = 8,33$ und $\epsilon_{33}^S = 8,81$.⁹³

Emtage *et al.*¹⁹ haben schon früh Gleichungen aufgestellt, mit denen sie den Widerstand einzelner Korngrenzen in Abhängigkeit externer mechanischer Spannung abschätzten (s. Abbildung 9). So steigt die Leitfähigkeit mit zunehmendem Druck auf den Varistor. Zum selben Ergebnis kamen auch Gupta *et al.*⁹⁴ Ihre Ergebnisse stimmen gut überein mit denen von Wong und Bundy², trotz abweichender Zusammensetzung. Dabei ist der Einfluss der mechanischen Spannung auf das I-U-Verhalten reversibel.

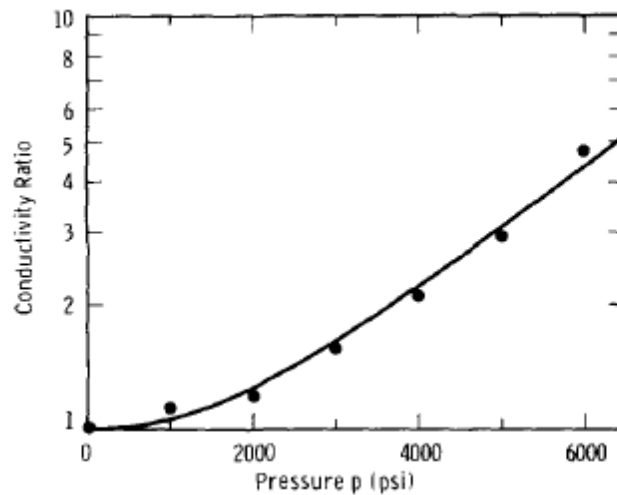


Abbildung 9: Beobachtete und berechnete Änderung des Widerstandes im Leckstrombereich mit uniaxialer Spannung bei Raumtemperatur nach Emtage¹⁹ (1 psi = 6899 Pa; 4000 psi = 27,6 MPa). Reprinted from P.R. Emtage¹⁹, with the permission of AIP Publishing.

Vergheese und Clarke⁴ haben später den Einfluss einer extern angelegten Spannung auf die Barrierenhöhe in Abhängigkeit der Kornorientierung beschrieben. Dafür haben sie die Poissongleichung für die Barrierenhöhe gelöst und mit einem Polarisations-term erweitert:

$$\phi_B = \frac{[-qN_t + n(P_L - P_r)]^2}{8q\epsilon_0\epsilon N_d} \quad (7)$$

Dabei sind P_l und P_r die Polarisationsvektoren des linken bzw. rechten Korns, die die KG ausbilden. N_t ist die Anzahl der besetzten Grenzflächenzustände pro cm^2 , N_d die Dichte der ionisierten Donatoren in $1/\text{cm}^3$ und n der Normalenvektor der KG. Zur besseren Veranschaulichung ist in Abbildung 10 schematisch die Veränderung der Barrierenhöhe in Abhängigkeit der kristallographischen Orientierung der benachbarten Körner bezüglich der KG und der mechanischen Spannung dargestellt. Zeigen im Falle einer Druckspannung die Polarisationsvektoren der benachbarten Körner zueinander nimmt die Barrierenhöhe ab, umgekehrt nimmt sie zu, und falls sie in dieselbe Richtung zeigen, soll die Barrierenhöhe unverändert bleiben. In einem Varistor sind die Orientierungen der Körner statistisch verteilt, sodass eine externe mechanische Spannung zu einer breiteren Verteilung an unterschiedlichen Barrierenhöhen führt.

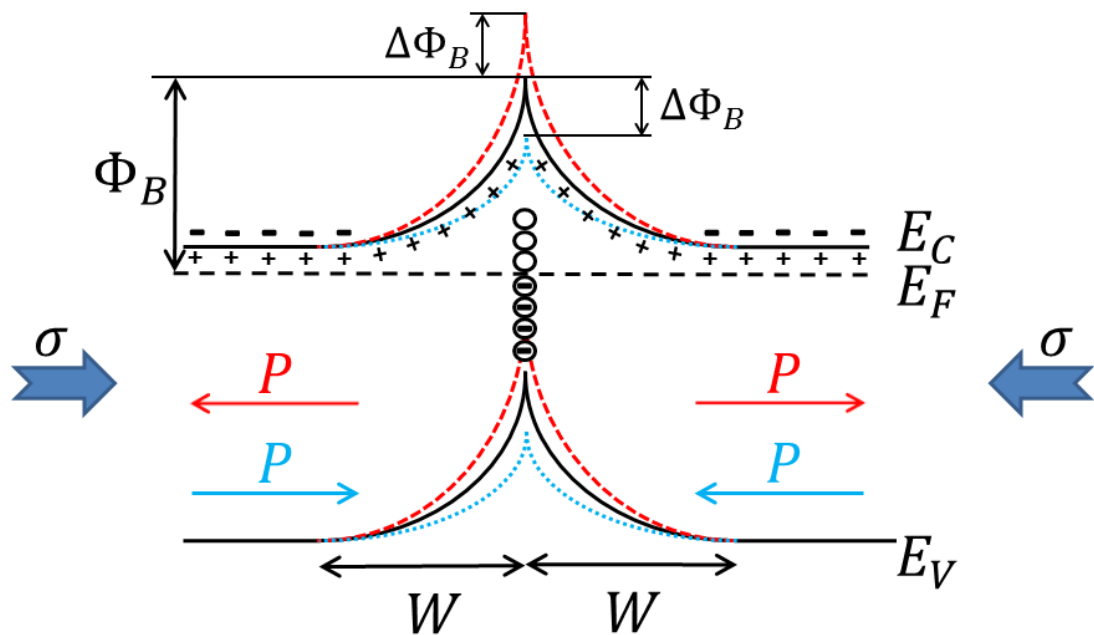


Abbildung 10: Skizze der Veränderung der Barrierenhöhe in Abhängigkeit der kristallographischen Ausrichtung benachbarter Körner zur KG nach dem Model von Verghese und Clarke^{4,95}. Reprinted from Baraki et al.⁹⁵, with the permission of AIP Publishing.

Da nun der elektrische Strom in einem Varistor durch ein dreidimensionales Netzwerk aus Korn und Korngrenzen perkoliert, scheint jegliche Art von statistischer Unordnung (z.B. in der Barrierenhöhe oder Korngröße) zu einer Verschlechterung der Nichtlinearität und einer Erniedrigung der Durchbruchsspannung des Varistors zu führen, zumal sich der Strom den Pfad des geringsten Widerstandes sucht.⁹⁶⁻¹⁰⁰ Dieser Sachverhalt konnte durch Aufnahmen der

Elektrolumineszenz entlang der so entstehenden Strompfade visualisiert werden (s. Abschnitt 3.4). Besonders im nichtlinearen Bereich der Strom-Spannungskurve entstehen diese Strompfade bzw. besteht eine größere Inhomogenität der Stromdichteverteilung im Varistor, die durch lokale Überhitzungen verstärkt wird.^{30,101}

In Abbildung 11 sind die Auswirkungen einer Inhomogenität durch eine Verteilung an Durchbruchsspannungen einzelner KG mit einer Standardabweichung δ von Nan *et al.* bisher nur modelliert.⁹⁷ Nimmt die Standardabweichung zu, erniedrigt sich die makroskopische Durchbruchsspannung des Varistors und auch die Nichtlinearität nimmt im gesamten I-U-Bereich ab. Denn die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung gut leitender Pfade steigt, je größer die Standardabweichung wird.^{97,102}

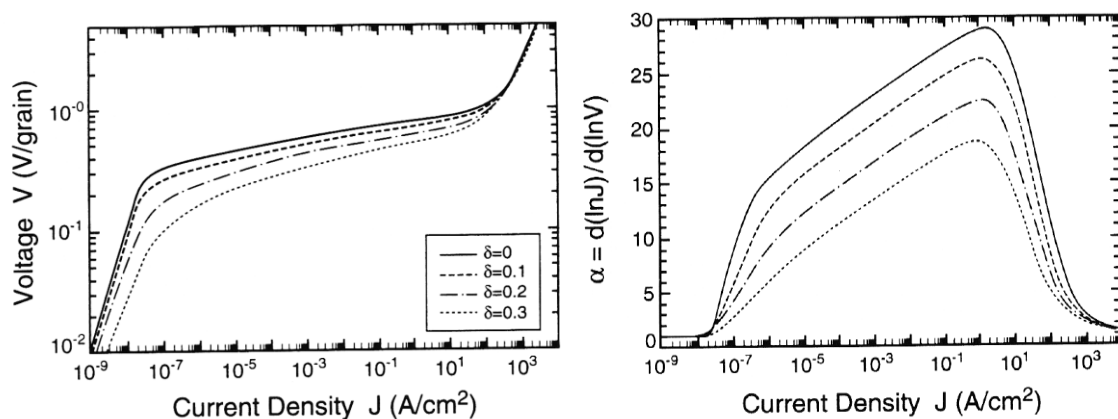


Abbildung 11: Einfluss der Standardabweichung δ einer kontinuierlichen Verteilung an Durchbruchsspannungen auf das makroskopische elektrische Verhalten von Varistoren nach Nan *et al.*⁹⁷; Reprinted from C.-W. Nan *et al.*⁹⁷ with permission, copyright © 2005, John Wiley and Sons, Inc.

2.7 Drucksensoren

Die meisten Sensoren zur Bestimmung von mechanischen Spannungen oder Dehnungen reagieren auf die angelegte Last durch eine Änderung ihrer elektrischen Charakteristik. Der Mechanismus, der zu dieser Änderung führt, kann auf verschiedenen physikalischen Prinzipien basieren, wie z.B. Piezoresistivität, Piezoelektrizität, Kapazitätsänderung oder geometrische Änderung.¹⁰³

Aufgrund verschiedener Vorteile sind piezoresistive Sensoren am weitesten verbreitet, da sie mit einer hohen Sensitivität, geringen Kosten und einer geringen Größe verbunden sind.¹⁰⁴

Die Wirkungsweise liegt dabei in der Änderung der Leitfähigkeit aufgrund von Änderung der elektronischen Bandstruktur des Materials. Dies beeinflusst die effektive Masse der Ladungsträger und damit deren Beweglichkeit, was wiederum direkt die makroskopische Leitfähigkeit beeinflusst.¹⁰⁵

Der K-Faktor K ist die Leistungszahl von Dehnungs- bzw. Drucksensoren^{103,104}. Er beschreibt, wie sehr sich der elektrische Widerstand R mit der Dehnung ε_D ändert, also wie sensibel ein Sensor auf Druck bzw. Dehnung reagiert:

$$K = \frac{\Delta R/R}{\varepsilon_D} \quad (8)$$

Metallische Dehnungssensoren, deren Wirkungsprinzip auf die Änderung des Querschnitts und der Länge beruht, erreichen K zwischen 0,8 und 3, während piezoresistive Sensoren basierend auf dotiertem Silizium Werte um 120 erreichen.¹⁰³

Seit kurzem werden die in Abschnitt 2.6.2 beschriebenen Phänomene, die unter dem Namen *piezotronics* fallen, näher für die Anwendung als Drucksensoren untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass der dort vorherrschende Mechanismus der Leitfähigkeitsänderung extrem sensibel auf Druck bzw. Dehnung reagiert, wodurch K von über 1000 erreicht werden können.^{87,89,95}

2.8 Versagensarten von ZnO Varistoren

In diesem Kapitel soll zwischen zwei Versagensarten unterschieden werden. Eine ist die Versagensart, bedingt durch relativ hohe Energieeinträge in kurzer Zeit. Dies führt meist zum Totalausfall des Varistors. Die zweite Versagensart beschreibt die Degradation, die über längere Zeit unter Spannungen und Strömen im Bereich der Durchbruchspannung erfolgen kann.

2.8.1 Degradation

Eine Reihe von Impulsen oder eine konstante Gleich- (DC) oder Wechselspannung (AC) kann mit der Zeit zur Degradation des Varistors führen. Das heißt, dass der Widerstand des Varistors im Leckstrombereich mit der Zeit sinkt, was eine höhere Verlustleistung im Betrieb impliziert. Dies kann unter extremen Bedingungen, vor allem bei erhöhter Temperatur zur

unkontrollierten thermischen Aufheizung des Varistors bis zum Versagen führen. Der nichtlineare Bereich der Strom-Spannungskurve bleibt unbeeinflusst. Bei gleich anliegender Leistung muss jedoch zwischen AC und DC Belastung unterschieden werden. Während bei DC die Degradation in Feldrichtung stärker ausgeprägt ist als entgegen der Feldrichtung (s. Abbildung 12), ist die Degradation im AC Betrieb symmetrisch. In beiden Fällen kann es passieren, dass, bevor der Widerstand sinkt, es erst noch kurz zu einem Anstieg kommt.^{12,55,106} Auch ist im AC Betrieb die Degradation nicht so stark ausgeprägt wie im DC Betrieb. Moderne Varistoren zeigen im AC Betrieb oft keine Degradationserscheinungen. Im Gegenteil, die Verlustleistung bleibt stabil oder nimmt sogar mit der Zeit ab, was auch der Definition von Langzeitstabilität entspricht. Im Allgemeinen werden beschleunigte Alterungstests durchgeführt, in dem die Verlustleistung bei erhöhter Temperatur (115 °C) und erhöhter Spannung für etwa 1000 h gemessen wird, was einer realen Zeitspanne von 110 Jahren bei einer Umgebungstemperatur von 40 °C entsprechen würde. Des Weiteren hat das Umgebungsmedium einen großen Einfluss auf das Alterungsverhalten. Vor allem eine reduzierte Sauerstoffkonzentration bzw. die Abwesenheit von Sauerstoff hat einen negativen Einfluss.¹³

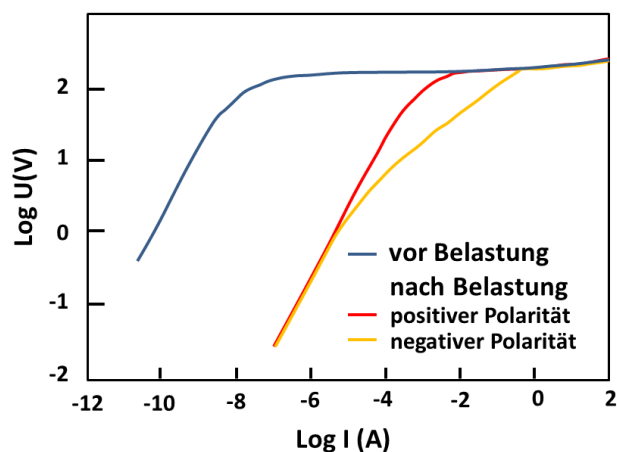


Abbildung 12: Auswirkung eines beschleunigten DC-Degradationsversuchs, die Degradationserscheinung ist asymmetrisch, gezeichnet nach Levinson et al.²⁹

Eine Art, die Degradation zu beschreiben, ist den resistiven Anteil des Leckstroms I_R bei einer bestimmten Spannung mittels einer Potenzgleichung auszudrücken:

$$I_R(t) = K_d t^n \quad (9)$$

Dabei ist K_d eine effektive Ratenkonstante und n ein Exponent. Bei einem stabilen Varistor wäre $n \sim 0$, während er bei einem instabilen Varistor zwischen 0,5 und 1 liegen würde.¹²

Meistens lassen sich die Degradationserscheinungen mittels Wärmebehandlung bei relativ niedrigen Temperaturen ($\sim 200^\circ\text{C}$) rückgängig machen. Während der Temperaturbehandlung sind thermisch aktivierte Ströme messbar. Laut Sato *et al.*¹⁰⁷ deutet dies darauf hin, dass Ladungsträger durch den Degradationsprozess gefangen genommen werden und thermisch aktiviert wieder aus diesen relativ nahen Fallen befreit werden können.¹⁰⁷

Es gibt zwei Mechanismen, die hauptsächlich für die Degradation verantwortlich gemacht werden. Der erste Mechanismus wäre eine Form der Elektromigration, bei der positiv geladene Ionen innerhalb der Verarmungszone in Richtung des Stromflusses diffundieren. Angekommen an der Korngrenze, können diese Ionen mit den Ladungsträgern reagieren, die verantwortlich für die DSB sind. Als Konsequenz sinkt die Barriere und der Leckstrom steigt.^{78,108,109} Gupta *et al.*⁷⁸ nennen dabei als hauptdiffundierende Spezies interstitiell eingelagertes Zn (Zn_i , Zn_i^{2+}). In Abbildung 13 ist das Defektmodell an der Korngrenze nach Gupta *et al.* dargestellt. In der Verarmungszone existieren demnach neben interstitiellem Zn auch positiv geladene Donatoren wie Bi, Sb, etc., die als D_{Zn}^+ gekennzeichnet sind und auch Sauerstoffleerstellen (V_{O}^+ , V_{O}^{2+}). Direkt an der KG sollen negativ geladene Zinkleerstellen (V_{Zn}' , V_{Zn}^{2-}) vorhanden sein.

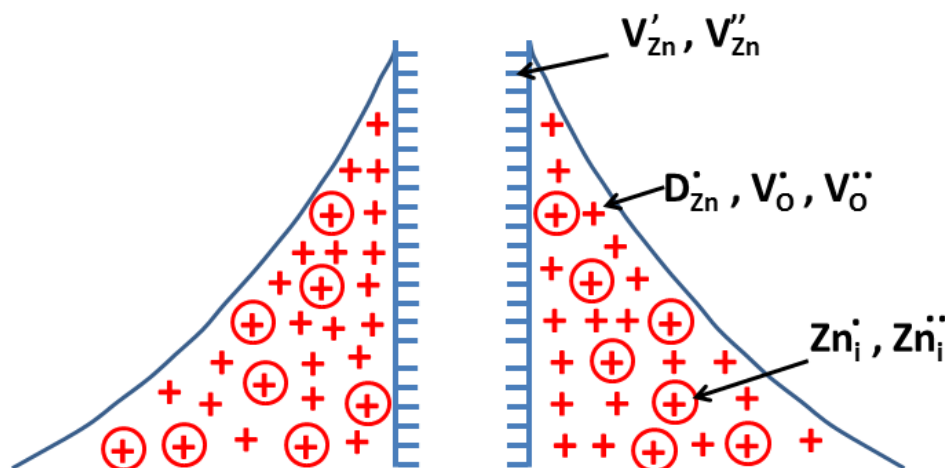


Abbildung 13: Defektmodell an der Korngrenze skizziert nach Gupta *et al.*⁷⁸ Positive Donatoren sind in der Verarmungszone eingekreist.

Bei diesem Modell wird nun zwischen mobilen und statischen Defekten unterschieden. Zu den mobilen sollen Zn_i und $Zn_i^{2\cdot}$ gehören, zu den statischen D_{Zn}^{\cdot} , V_O^{\cdot} und $V_O^{2\cdot}$. Der Grund liegt darin, dass die mobilen Defekte interstitielle Plätze im Gitter einnehmen, während die statischen Defekte in Substitutionsplätze des Gitters positioniert sind. Die Erklärung liegt in der hohen Mobilität der Zn_i , da alle Oktaederlücken und die Hälfte aller Tetraederlücken im Gitter nicht belegt sind, worüber Zn_i diffundieren kann.^{110,111} Die Aktivierungsenergie liegt für einen Migrationsschritt bei 0,55 eV.¹¹⁰ Im Gegenzug dazu müssen die anderen Defekte über Leerstellen diffundieren, deren Anzahl stark von der Temperatur abhängt.¹¹² Hinzu kommt, dass die Aktivierungsenergie für solch einen Platzwechsel über Gitterdiffusion relativ hoch liegt (3,2 eV für Zn^{113} und 7,2 eV für O^{114}). In Abbildung 14 ist der Einfluss der Migration von interstitiellem Zn auf die Barrierenhöhe dargestellt. Die chemische Reaktion, die dabei an der Grenzfläche abläuft, soll folgende sein⁷⁸:



Das x stellt dabei einen neutralen Defekt dar. Somit reagiert das positive Zn-Ion mit der negativ geladenen Zn-Leerstelle an der KG zu einem neutralen Zn, was dazu führt, dass die Barriere sinkt, da nun weniger negative Ladungen zur Barriere beitragen. Umgekehrt steigt die Barriere, wenn das Zn unter Abgabe eines Elektrons aus der KG weg diffundiert (s. Abbildung 14).

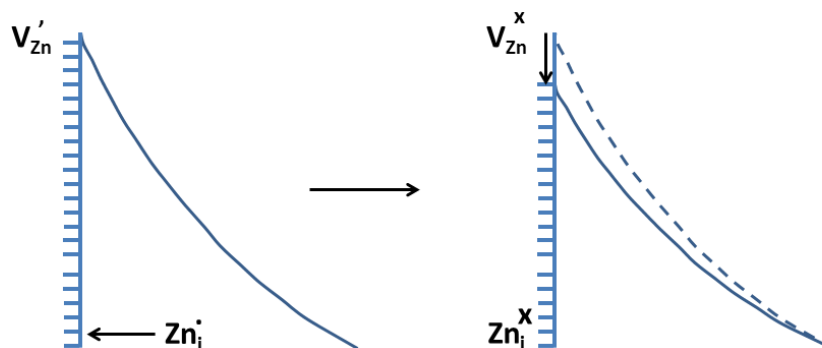


Abbildung 14: Einfluss der Migration von interstitiellem Zn zur Barriere; skizziert nach Gupta *et al.*⁷⁸

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von monovalenten Elementen (z.B. in Form von Na_2O oder K_2O) die Stabilität gegenüber Degradation verbessert.^{115,116} Als Grund wurde

hier genannt, dass diese Elemente die interstitiellen Plätze blockieren und somit z.B. die Migration von interstitiellem Zn verhindern. Diese Zusatzelemente sollen Simulationen zur Folge auch eine größere Migrationsenergie besitzen als interstitielles Zn.^{78,115}

Der zweite in Frage kommende Mechanismus erklärt sich darin, dass die Grenzflächenzustände mit der Chemisorption von Sauerstoff an den Korngrenzen zusammenhängen. Im Falle von Degradation soll es zur Desorption von Sauerstoff kommen.¹² Stucki *et al.* haben mittels XPS gemessenen Sauerstofftiefenprofile gezeigt, dass stark degradierte Proben an den Korngrenzen an Sauerstoff verarmt sind, im Gegensatz zu stabilen Varistoren derselben Zusammensetzung.⁵¹

2.8.2 Versagensarten, die zum Totalausfall führen

Je nach Dauer, Art, Form und Anzahl der Belastung können verschiedene Versagensarten auftreten. Diese werden im Folgenden kurz erläutert.

1. Thermische Instabilität: Ist die Verlustleistung P größer als der abführbare Wärmestrom Q heizt sich der Varistor auf. Dies wird vor allem dadurch beschleunigt, dass die Verlustleistung mit zunehmender Temperatur exponentiell ansteigt (s. Abbildung 15). Als Folge versagt der Varistor durch Überhitzung¹¹⁷.

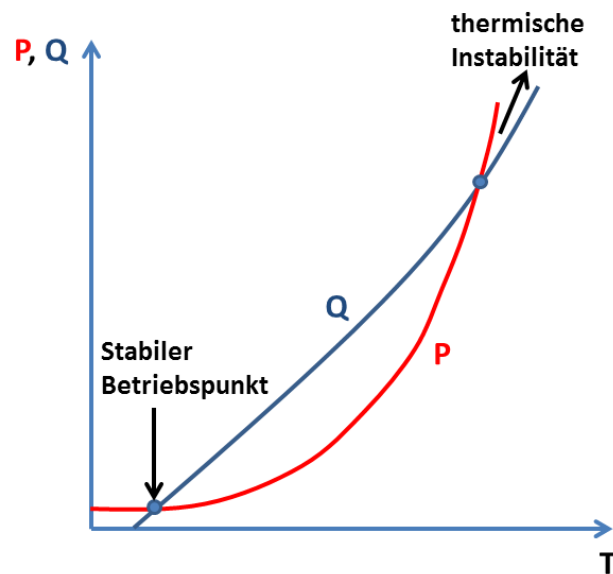


Abbildung 15: Thermische Instabilität, falls die Verlustleistung P größer ist als der abführbare Wärmestrom Q ; skizziert nach¹¹⁷

2. Schmelzpfadbildung (engl: *puncturing*): Diese Versagensart kann auch als lokalisierte thermische Instabilität bezeichnet werden und tritt vor allem bei längeren Stromimpulsen oder höheren konstant anliegenden Strömen auf. Da der Strom die Natur hat, sich den Weg des geringsten Widerstandes von einer zur anderen Elektrode zu suchen, treten aufgrund von Inhomogenität im Varistormaterial Pfade auf, in denen sich der Strom konzentriert (s. Abbildung 16 und Abbildung 17). Dieser Strom erhitzt nun durch ohmsches Heizen diese Pfade lokal auf, was zu einem noch geringeren Widerstand entlang der Pfade führt und wiederum eine noch höhere Stromdichte verursacht. Dieser lawinenartige Prozess kann bis zum Aufschmelzen dieser Pfade führen, was mit einem Kurzschließen der Probe gleich kommen kann. Simulationen von Wang *et al.* zeigen, dass vor allem Defekte, die in Kontakt mit den Elektroden stehen, verheerend sein können, da hier der gesamte Strom der Elektrode bezogen werden kann und nicht nur der Strom aus den umgebenden Körnern. Diese Defekte können zum Beispiel große Körner sein oder eine Ansammlung großer Körner.^{99,100,118,119}

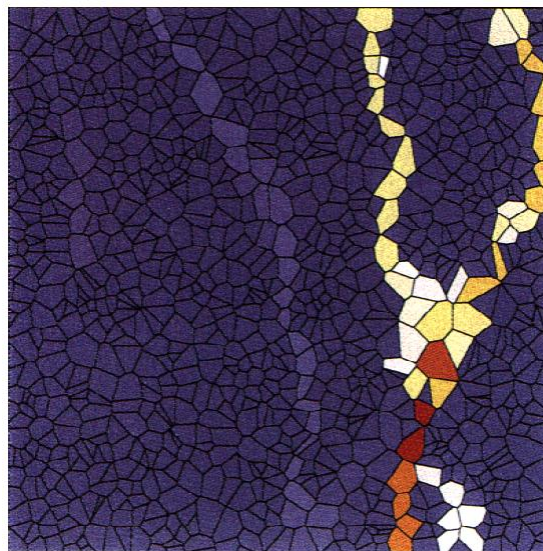


Abbildung 16: Simulation der Stromverteilung an einem Voronoi Netzwerk¹⁰⁰. Reprinted from H. Wang *et al.*¹⁰⁰ with permission, copyright © 2005, John Wiley and Sons, Inc.

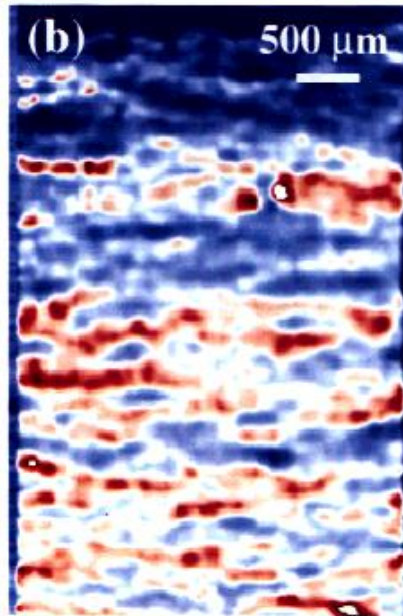


Abbildung 17: Infrarotaufnahme eines Varistorquerschnittes bei Belastung im Bereich der Durchbruchsspannung¹⁰⁰. Reprinted from H. Wang et al.¹⁰⁰ with permission, copyright © 2005, John Wiley and Sons, Inc.

3. Bruch: Beim mechanischen Bruch des Varistors kann zwischen zwei Phänomenen unterschieden werden. Zum einen können lokalisierte Ströme zu thermomechanischen Spannungen führen, die den Bruch auslösen. Dies kann mit oder auch ohne Schmelzpfadbildung stattfinden.

Das andere ist bei sehr hohen Impulsenergieeinträgen innerhalb kürzester Zeit zu beobachten. Die thermoelastische Spannung, die hierbei generiert wird, ist dadurch zu begründen, dass durch diese extremen Heizraten (bis zu 10^7 K/s) das Material schneller aufheizt, als es sich isotherm ausdehnen kann, was durch die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Schalls im Material limitiert ist. Als Folge geht eine elastische Druckwelle durch das Material, was an den Enden als Zugspannungswelle reflektiert wird. Diese wird in der Mitte des Varistors ihr Maximum haben, wo auch der Bruch bevorzugt stattfindet. Dabei gelten die grundsätzlichen Regeln der Bruchmechanik. Ist die Spannung größer als das Griffith Kriterium für Defekte im Varistor, kommt es zum Bruch.^{13,120}

2.9 Anwendungen von Varistoren

ZnO Varistoren sind durch ihre einzigartige Funktionsweise bestens dafür geeignet bei Überspannung größere Energiemengen zu absorbieren als vergleichbare Bauteile mit nur einer aktiven Grenzfläche, wie z.B. der Zenerdiode. So findet die Energieabsorption in ZnO Varistoren an den Korngrenzen verteilt über das gesamte Volumen des Bauteils statt.

Seit etwa 40 Jahren haben sich somit die ZnO Varistoren als Überspannungsableiter etabliert. Es sind über eine Milliarde ZnO Varistoren in Betrieb, deren Einsatzbereich von einigen Volt bis hinein in den Kilovoltbereich und vom Mikroampere- bis zum Kiloamperebereich erstreckt. Dasselbe gilt auch für das Energieaufnahmevermögen, das von einigen Joule bis in den Kilojoulebereich reicht.

Eingesetzt werden ZnO Varistoren überall, wo Überspannungen auftreten können. Überspannungen können beispielsweise verursacht werden durch Schaltvorgänge im Stromkreis, durch instabile Spannungsquellen oder auch durch Blitzeinschläge. Daher sind unter anderem in teuren elektrischen Geräten, wie z.B. Fahrzeugen oder Computern, Varistoren verbaut, genau wie in wichtigen Elementen im Versorgungsnetz. Je nach Anforderung wird entsprechend die Dimensionierung ausgelegt. In kleinen empfindlichen Elektronikgeräten können Varistoren auch als kleine oberflächenmontierte Bauelemente (SMD; engl.: *surface-mount device*) direkt auf der Platine aufgelötet werden. Diese sind meist nicht größer als wenige Millimeter und weisen Durchbruchsspannungen von nur wenigen Volt auf. Dadurch werden dichte Elektronikstrukturen möglich. Die niedrige Durchbruchsspannung wird oft durch eine Mehrschichtanordnung erreicht. Dabei alternieren Schichten aus Varistor- und Elektrodenmaterial. Zwischen den Elektroden befinden sich nur wenige Körner und somit auch nur wenige Doppel-Schottky-Barrieren, was zu der geringen Durchbruchsspannung führt. Indirekt lassen sich elektrische Geräte auch schützen, indem Steckdosen verwendet werden, bei denen die Verbindungshülsen mit einer Varistorschicht umhüllt sind. In Hochspannungsnetzen kommen größere Varistoren zum Einsatz. Diese sind meist zylindrisch und haben auf beiden Stirnseiten Elektroden mittels Plasmaspritzverfahren aufgetragen. Auf diese Weise lassen sich die Varistoren stapeln, um die erwünschte Durchbruchsspannung einzustellen. Die Querschnittsfläche wird je nach nötigem Energieabsorptionsvermögen gewählt. Die Dimensionen der einzelnen Varistorelemente liegen im wenigen Zentimeterbereich, jedoch kann die Höhe der gestapelten Varistoren auch einige Meter erreichen.^{13-15,36,121,122}

3 Experimentelle Methoden

3.1 Probenherstellung

Zur Herstellung der Proben wurde erst das keramische Ausgangspulver aufbereitet und anschließend erfolgte die Formgebung. Die so erhaltenen Grünkörper wurden gesintert, mechanisch nachbearbeitet, temperaturbehandelt und schließlich mit Elektroden versehen. Im Folgenden ist die Herstellungsrouten skizziert und wird anschließend im Detail erklärt.

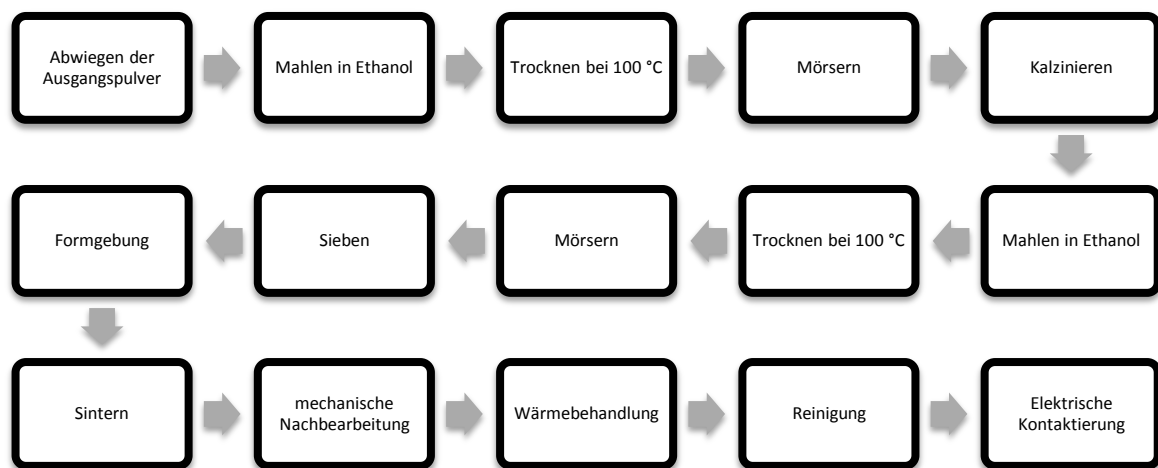


Abbildung 18: Skizze des Herstellungsprozesses der Varistorproben

3.1.1 Pulverherstellung

Bei der Pulverherstellung wurden folgende Zusammensetzungen benutzt. Die Angaben beziehen sich auf Mol% der Ausgangsstoffe (Alfa Aesar GmbH, Karlsruhe, Deutschland). Die Reinheit lag bei allen Pulvern bei mindestens 99,5%.

1.) Matsuoka Komposition (M)¹⁵:

- 97 ZnO; 0,5 Bi₂O₃; 0,167 Co₃O₄; 0,5 MnO; 0,5 Cr₂O₃; 1 Sb₂O₃

2.) Neue Komposition mit verschiedenen Antimonkonzentrationen (NSb_x):

- 97,25 ZnO; 0,6 Bi₂O₃; 0,63 Co₃O₄; 0,55 Mn(C₅H₇O₂)₂; 0,35 Cr₂O₃; 0,6 NiO, x Sb₂O₃

3.) Neue Komposition mit verschiedenen Natriumkonzentrationen (NNa_x):

- 96,27 ZnO; 0,6 Bi₂O₃; 0,63 Co₃O₄; 0,55 Mn(C₅H₇O₂)₂; 0,35 Cr₂O₃; 0,6 NiO, 1 Sb₂O₃; x Na₂CO₃

Die Herstellung und die Ergebnisse der NNa_x -Proben wurden von der studentischen Hilfskraft Peter Keil während seiner Masterarbeit in Betreuung dieser Dissertationsarbeit angefertigt. Die Ausgangspulver wurden in einer Präzisionswaage (TE214S, Sartorius AG, Göttingen, Deutschland) entsprechend der jeweils erwünschten Stöchiometrie abgewogen. Anschließend wurde das Pulvergemisch in spezialgefertigten Polyamid-Mahlcontainern zusammen mit Ethanol und Zirkoniumdioxid-Mahlkugeln (Mühlheimer GmbH, Bärnau, Deutschland) in den Durchmessern 3 mm, 5 mm und 10 mm gefüllt. Es folgte der Mahlvorgang in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Deutschland) bei 250 min^{-1} für 20 h. Um das Ethanol von dem Pulver zu trennen, wurde die Suspension zwei Tage in einem Trockenschrank (Memmert GmbH + Co.KG, Schwabach, Deutschland) bei 100°C gelagert. Das Pulvergemisch wurde in einem Achatmörser gemörsert, bevor es in Aluminiumoxidziegel (Morgan Technical Ceramics W. Haldenwanger Technische Keramik GmbH & Co. KG, Waldkraiburg, Deutschland) in einem Kammerofen (L9/KM, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Deutschland) bei 600°C für 5 h (M bei 700°C für 2 h) kalziniert wurde. Es folgte ein weiteres Mahlen, Trocknen und Mörsern. Das so erhaltene Pulver wurde für eine bessere Verarbeitbarkeit nochmal durch ein Polymersieb mit der Maschenweite $160 \mu\text{m}$ gesiebt (Linker Industrie-Technik GmbH, Kassel, Deutschland).

3.1.2 Formgebung

Für die Formgebung wurden in der vorliegenden Arbeit zwei verschiedene Methoden benutzt: einmal das konventionelle Trockenpressen und einmal der Schlickerguss.

3.1.2.1 Trockenpressen

Etwa 1 g des Pulvers wurde in eine spezialgefertigte zylindrische Pressmatrize aus Stahl (1,5 cm Innendurchmesser) gefüllt. Die Kontaktflächen der Pressmatrize wurden vorher mit Teflonspray geschmiert, um die Reibung zwischen dem Stahl und dem Probenmaterial möglichst gering zu halten. Das Pulver wurde nun in der Pressmatrize mit 34 MPa in einer hydraulischen uniaxialen Presse (RC106, ENERPAC, Menomonee Falls, WI, USA) verdichtet.

Die so erhaltenen Grünkörper wurden in Latextüten (Interlatex GmbH, Arnstadt, Deutschland) verpackt, indem diese mit einer Vakuumpumpe evakuiert und mit einer Schnur luftdicht zugebunden wurden. Die Proben in den Latextüten wurden in einer mit Öl gefüllten kaltisostatischen Presse (KIP 100E, Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden, Deutschland) bei 300 MPa nachverdichtet.

3.1.2.2 Schlickerguss

Um in Proben künstliche Defekte einzubauen, in Form von Poren, wurde als Formgebungsverfahren der Schlickerguss verwendet.

Um eine möglichst gute Dispersion des Pulvers in Wasser zu erreichen, wurde als erstes das Zeta-Potential (Zetasizer Nano Series, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, Großbritannien) in Abhängigkeit des pH-Wertes gemessen. Es stellte sich heraus, dass für $\text{pH} \sim 10$ das Zeta-Potential mit etwa -60 mV am größten ist. Das bedeutet, dass bei diesem Wert die Abstoßung unter den Partikeln am größten ist.¹²³ Infolgedessen wurde als erstes destilliertes Wasser mit der tropfenweisen Zugabe von konzentrierter Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Zusätzlich wurde zur sterischen Stabilisation des Schlickers 0,5 Gew% (bezogen auf den Feststoffanteil) des Polyelektrolyten DOLAPIX CE64 (Zschimmer & Schwarz GmbH und Co KG, Lahnstein, Deutschland) hinzugefügt, um spätere Agglomeration des Pulvers zu verhindern. Das Pulver wurde nun nach und nach in die Lösung gegeben, während es kontinuierlich mit einem Magnetrührfisch verrührt wurde. In der Mitte und am Ende der Zugabe des Pulvers wurde der Schlicker mit einem Ultraschalldispersator (UP200s, Hielscher Ultrasonics GmbH, Teltow, Deutschland) für jeweils 10 Minuten dispergiert. Der Schlicker mit nun 65 Gew% Feststoffanteil wurde auf einer Rollbank gelagert.

Für die Herstellung der Proben mit Poren wurden dem Schlicker etwa 0,14 Vol% Polystyrolkugeln (4310A Duke Standards, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) mit einem Durchmesser von $100 \pm 2 \mu\text{m}$ beigegeben und mit dem Ultraschalldispersator für weitere 10 min dispergiert. Aufgrund einer Dichte von $1,05 \text{ g/cm}^3$ haben sich die Polystyrolkugeln homogen bzw. statistisch im wasserbasierten Schlicker verteilt und lagen nicht agglomeriert vor.

Der Schlicker wurde etwa 4 mm hoch in einen Kunststoffzylinder (3 cm im Durchmesser) auf einem porösen Gipsblock gegossen. Bevor die Scherben stabil genug waren, um von der Form gelöst zu werden, mussten diese vier Tage an der Luft trocknen.

3.1.3 Sintern

Für das Sintern wurden die in Form gebrachten Grünkörper in Keramiktiegel gegeben. Dabei wurden die Proben in Pulver der gleichen Komposition eingebettet. Dieses sogenannte Opferpulver sollte später beim Sintervorgang die Atmosphäre mit flüchtigen Bestandteilen sättigen, um eine Änderung der Zusammensetzung der Proben vorzubeugen. Der

Sintervorgang fand in einem Kammerofen (L16/14, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Deutschland) mit folgenden Parametern statt:

- M Proben: 1350 °C für 1 h
- NSb_x Proben: 1300 °C für 1 h
- NNa_x Proben: 1000 °C und 1100 °C für 1 h

Die Heiz- und Abkühlraten lagen jeweils bei ± 5 K/min.

3.1.4 Probennachbearbeitung

Nach dem Sintern wurden die Proben mittels mechanischer Bearbeitung in die gewünschten Enddimensionen überführt. Die durch den Schlickerguss hergestellten Proben und die kommerziellen Varistoren vom Typ E70NR133 (EPCOS AG, München, Deutschland), wurden je nach angestrebten Enddimensionen gesägt, mit einem Diamanthohlbohrer (BS 20SG, HOMMEL, Oberursel-Taunus, Deutschland) ausgebohrt oder rundgeschliffen (WEILER Werkzeugmaschinen GmbH, Emskirchen/Mausdorf, Deutschland). Alle Proben wurden anschließend planparallel geschliffen (Typ ZB 42T, Ziersch & Baltrusch, Ilmenau, Deutschland).

Für die elektrische Charakterisierung wurden die Proben nach dem mechanischen Bearbeiten für 8 h bei 400 °C ausgelagert. Silberelektroden wurden mittels Kathodenzerstäubung (Emitech K950X, Quorum Technologies Ltd., East Grinstead, Großbritannien) auf beiden Seiten der Proben aufgebracht.

3.2 Charakterisierung und Versuche an Varistormaterial

3.2.1 Mikrostrukturanalyse

Für mikroskopische Untersuchungen erfolgte nach dem Schleifprozess eine Politur auf einer Poliermaschine (Phoenix 4000, Jean-Wirtz GmbH & Co. KG, Düsseldorf, Deutschland). Dafür wurden Poliertücher (DP-DUR, STRUERS GmbH, Willich, Deutschland) mit Diamantpaste der Körnung 6 μm , 3 μm , 1 μm und 0,25 μm und Schmiermittel (DP-Paste und DP-Lubricant Blue, STRUERS GmbH, Willich, Deutschland) versehen. Darauf wurden die Proben 15 min lang pro Körnung mit 1.8 bar Druck und einer Umdrehung von 150 min^{-1} poliert. Die Proben wurden dann in einer Salzsäurelösung (10 Teile Wasser zu einem Teil konzentrierter Salzsäurelösung) für fünf Sekunden geätzt, um den Kontrast zwischen Korn und Korngrenze zu erhöhen.

Die Mikrostrukturanalyse erfolgte mittels eines hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops (XL 30 FEG, Philips, Mawah, NJ, USA).

Die Korngröße wurde mittels einer Computersoftware (Lince – Linear Intercept 2.4.2b, Nichtmetallisch anorganische Werkstoffe, FB 11, TU Darmstadt, Deutschland) bestimmt, welches nach dem Linienschnittverfahren¹²⁴ arbeitet. Es wurden mindestens 250 Schnittpunkte pro Gefüge berücksichtigt. Die daraus ermittelte Korngröße wurde mit dem Umrechnungsfaktor 1,56 multipliziert, um aus den zweidimensionalen Daten die dreidimensionale Korngröße abzuschätzen.

3.2.2 Spannungs- und Temperaturabhängige Messungen

In Abbildung 19 ist der Messaufbau für die spannungs- und temperaturabhängige Aufnahme der I-U-Kennlinie skizziert. An dem Lastrahmen einer Material-Prüfmaschine (Z010, Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland) wurden Al_2O_3 -Stäbe zur Übertragung der uniaxialen mechanischen Spannung angebracht. Die Enden der Stäbe wurden mit massiven Wolframcarbidkontakten (WC-Kontakte) versehen, um den elektrischen Kontakt zur Probe zu gewährleisten. Die 6 mm hohen und auch 6 mm im Durchmesser großen Proben wurden mittels einer spezialangefertigten Zentriervorrichtung mittig entlang der Lastachse positioniert. Zusätzlich sorgte auf der Probe ein WC-Stempel mit abgerundeter Oberseite für das Ausgleichen eventueller Fehlwinkel entlang der Lastachse. Die Last konnte mittels eines Computerprogramms gesteuert werden. Die Lastrate, mit denen die einzelnen Lasten angefahren wurden, betrug $\pm 30 \text{ N/s}$.

Um auch temperaturabhängig messen zu können wurde ein Klappofen (LK/SHC, HTM Reetz GmbH, Berlin, Deutschland) um den Lastrahmen montiert. Das Thermoelement zur Kontrolle und Steuerung der Ofentemperatur befand sich in direktem Kontakt mit dem Probenhalter aus Wolframcarbid.

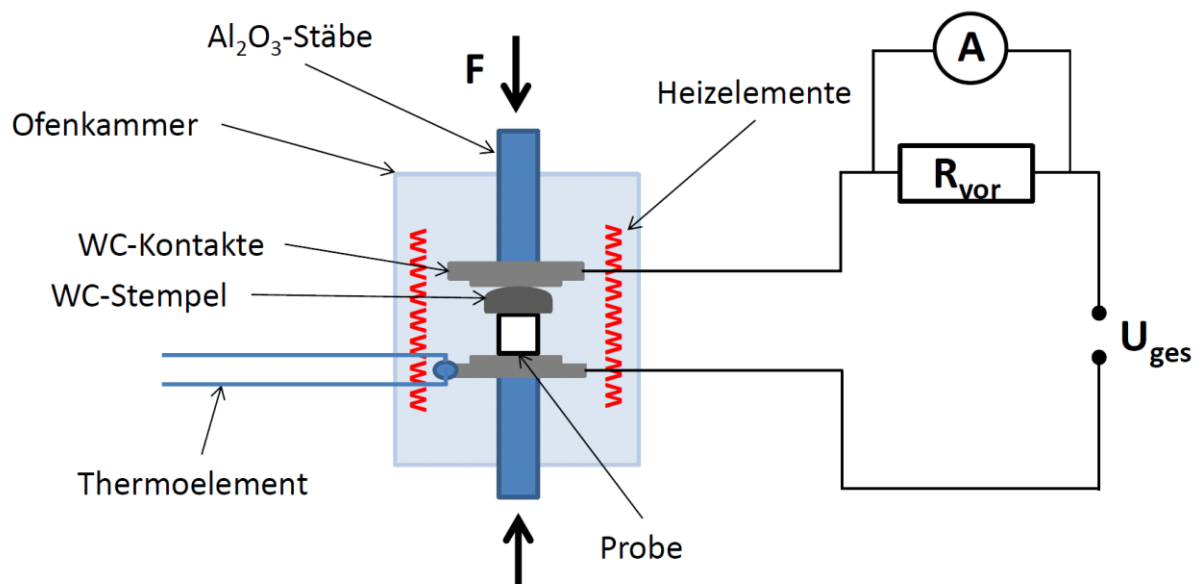


Abbildung 19: Schematischer Messaufbau für die spannungs- und temperaturabhängigen I-U-Messungen

3.2.2.1 I-U-Kennlinien

Auf der rechten Seite von Abbildung 19 ist der elektrische Messaufbau skizziert. Neben dem Lastrahmen konnte der elektrische Messaufbau auch an einen anderen Probenhalter angeschlossen werden. Dieser diente für I-U-Standardmessungen ohne mechanische Spannung und Temperatur. Im Allgemeinen war die Probe in Reihe mit einer Widerstandsdekade (R_{vor}) und einer Spannungsquelle (PZD2000A, TREK Inc., New York, USA) verschaltet. Die gesamte I-U-Messung wurde mit einem „LabVIEW“ Programm (National Instruments Corporation, Austin, TX, USA) gesteuert. Die Stromstärke wurde dabei an der abfallenden Spannung an R_{vor} bestimmt, da die Stromstärke in einer Serienschaltung überall gleich groß ist:

$$I = \frac{U_{\text{vor}}}{R_{\text{vor}}} \quad (11)$$

Der Vorwiderstand wurde dabei so gewählt, dass die daran abfallende Spannung kleiner als ein Hundertstel der Gesamtspannung U_{ges} ist. Die Spannung U_{var} , die am Varistor abfällt, kann wie folgt berechnet werden:

$$U_{var} = U_{ges} - U_{vor} = U_{ges} - (R_{vor} * I) \quad (12)$$

Für die Aufnahme jedes einzelnen Messpunktes wurde die Spannung für eine Sekunde gehalten, bevor in einer weiteren Sekunde die Messwerte aufgezeichnet wurden. Im Programm wurden diese Daten anschließend zu einem Mittelwert berechnet. Es konnte sowohl im DC als auch im 50 Hz AC Betrieb gemessen werden. Im AC Betrieb wurde für die Spannung der Betrag der Spannungsmaxima berechnet. Der resistive Anteil des Stromes wurde abgeschätzt, indem die Werte gemittelt wurden, die in Phase mit den Spannungsmaxima lagen. Zur Berechnung von α wurde folgende Formel benutzt:

$$\alpha = \frac{\log j_2 - \log j_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (13)$$

Für die Stromdichte- und Feldstärkewerte wurden dabei jeweils die Wertepaare bei 0,1 mA/cm² und 1 mA/cm² eingesetzt. Als Durchbruchsspannung bzw. Durchbruchfeldstärke wurde der entsprechende Wert bei 1 mA/cm² festgelegt.

3.2.2.2 Elastizitätsmodul (E-Modul)

Der E-Modul E_m wurde in einem Aufbau ähnlich dem oben Beschriebenen ermittelt. Jedoch war hierbei der Lastrahmen (Z030, Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland) zusätzlich mit einem Differentialtransformator zur Wegmessung ausgestattet. Auf diese Weise war es möglich die Längenänderung Δl der Probe in Abhängigkeit der Last F und der Temperatur zu messen. Mit diesen Werten lässt sich der E-Modul wie folgt berechnen:

$$E_m = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad , \quad (14)$$

wobei $\sigma = \frac{F}{A}$ die mechanische Spannung und $\varepsilon_D = \frac{\Delta l}{l_0}$ die Dehnung ist. A ist die Querschnittsfläche der Probe und l_0 die Ausgangslänge parallel zur Lastrichtung. Der so ermittelte E-Modul wurde mit einem aufbauspezifischen Korrekturfaktor korrigiert, da beim Messen der E-Modul des Lastrahmens und des Probenhalters mitberücksichtigt werden müssen. Für die Messung wurden die Temperaturen 25 °C, 50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C,

250 °C und 300 °C angesteuert und gehalten bis die jeweilige Temperatur sich bis auf $\pm 0,1$ °C des Zielwertes stabilisiert hat. Daraufhin wurde die mechanische Spannung von 2 MPa auf 250 MPa erhöht, wobei in 0,1 MPa Schritten die Daten aufgezeichnet wurden.

3.2.2.3 Spannungsabhängige Raman-Spektroskopie und Thermographie

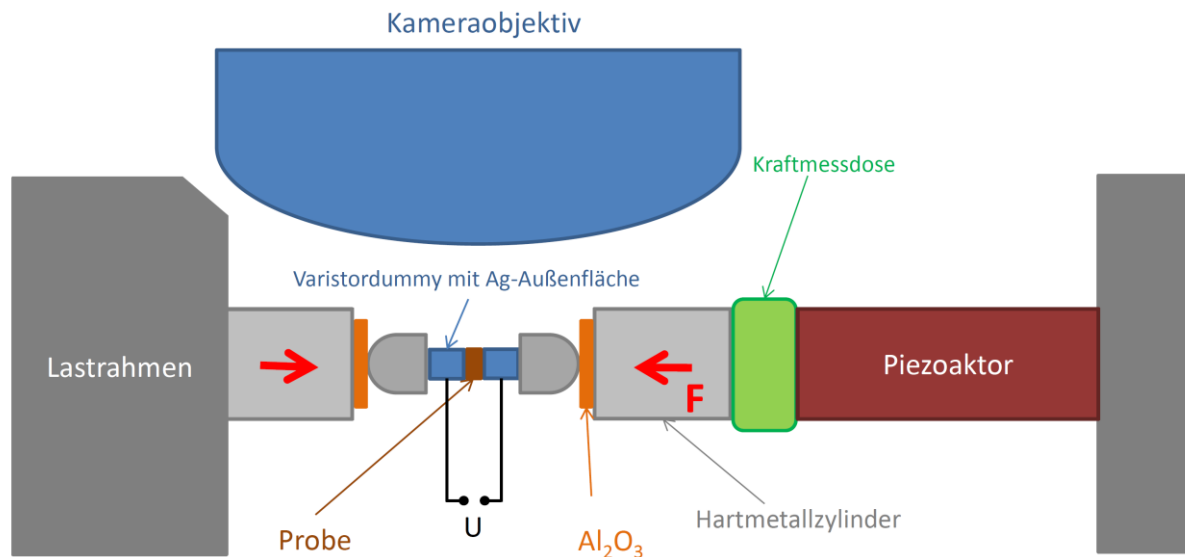


Abbildung 20: Skizze des Abschnittes der Probenaufnahme des kleinen Lastrahmens

Um den Einfluss der mechanischen Last mittels Raman-Spektroskopie und Thermographie näher untersuchen zu können, wurde ein mobiler Lastrahmen benutzt. Denn aufgrund der kleinen Dimensionen bot dieser die Möglichkeit, die verschiedenen Charakterisierungsmethoden zeitgleich mit angelegter elektrischer und mechanischer Spannung durchzuführen. Der Lastrahmen soll daher in diesem Abschnitt näher beschrieben werden, während auf die Thermographie und die Raman-Spektroskopie in den folgenden zwei Abschnitten einzeln eingegangen wird.

Der Lastrahmen besteht aus einer spezialangefertigten massiven Edelstahlkonstruktion (s. Abbildung 20). In dieser ist ein Piezoaktor verbaut, der mittels einer Spannungsquelle einen Hartmetallzylinder verschieben kann. Die Probe ist dabei zwischen den zwei Hartmetallzylindern eingespannt. Zwischen Probe und Hartmetallzylinder befinden sich auf jeder Seite der Probe noch Al₂O₃-Scheiben zur elektrischen Isolation; einseitig abgerundete Hartmetallzylinder zum Ausgleichen von Fehlwinkeln entlang der Lastachse und Varistorwürfel (Varistordummies) mit derselben Querschnittsfläche wie die Probe, zum Verhindern von Scherkräften, aufgrund unterschiedlicher Querkontraktionszahlen der

verschiedenen Materialien. Die Varistorwürfel wurden zusätzlich durch Kathodenzerstäubung von allen Seiten mit einer dünnen Silberschicht umhüllt. Diese konnten dann, zum Aufgeben einer externen elektrischen Spannung, mit Krokodilklemmen kontaktiert werden. Die Kraft wurde jederzeit durch eine eingebaute Kraftmessdose zwischen Hartmetallzylinder und Piezoaktor mitgemessen.

Für Experimente im Lastrahmen wurden Proben der Komposition $\text{NSb}_{0,05}$ in den Dimensionen $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ angefertigt. Dabei wurde die zu untersuchende Fläche poliert und geätzt.

3.2.2.4 Thermographie

Bei dieser Methode werden Temperaturunterschiede in der Probe optisch darstellbar. Da die elektrische Leistung in der Probe auch in Wärme umgesetzt wird, ist es dadurch möglich, stromdurchflossene Bereiche sichtbar zu machen. Hier sei erwähnt, dass die Thermographie, die Ramanspektroskopie (3.2.2.5) als auch die Vierletermessungen (3.3) am Institut für Struktur- und Funktionskeramiken an der Montanuniversität Leoben (Österreich) im Zuge eines Forschungsaufenthalts durchgeführt wurden.

Bei der Thermographie wurden zwei verschiedene Arten von Versuchen durchgeführt. Einmal wurde die Probe der Komposition $\text{NSb}_{0,05}$, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, mit einer konstant gehaltenen elektrischen Leistung im nichtlinearen Bereich belastet, während die mechanische Spannung schrittweise geändert wurde (10 MPa, 50 MPa, 100 MPa,...300 MPa). Bei jeder Last erfolgte eine Aufnahme mit der Thermokamera (SC7000, FLIR Systems, Inc., Wilsonville, OR, USA).

Der andere Versuch bestand darin, die Proben mit künstlich eingebrachten Poren der Komposition $\text{NSb}_{0,05}$ thermographisch zu untersuchen. Dafür wurden Proben in den Dimensionen $3 \times 3 \times 0,08 \text{ mm}^3$ hergestellt und einseitig poliert (s. Abschnitt 3.2.1). Anschließend wurden die Proben an zwei gegenüberliegenden Kanten mit Silberleitlack kontaktiert und mit Strom und Spannung im nichtlinearen Bereich der I-U-Kennlinie belastet.

3.2.2.5 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie (LabRAM HR-800, Horiba Jobin Yvon GmbH, Bensheim, Deutschland) sollte Aufschluss über Spannungszustände im Varistormaterial geben. Dafür wurde erst eine Probe bei unterschiedlichen Lasten gemessen, wie in Abschnitt 3.2.2.4. beschrieben. Dies diente zur Kalibration, um später der Verschiebung der spezifischen Ramanpeaks eine mechanische Spannung zuordnen zu können. Anschließend erfolgte ein Mapping im unbelasteten Zustand über einen Bereich von $80 \mu\text{m}^2$ mit einer Schrittweite von

2 μm . Dieselbe Messung wurde durchgeführt mit angelegter elektrischer Spannung bei einer Stromdichte von 1 mA/cm². Die Berechnung der Eigenspannungen im Material erfolgte äquivalent zu den Berechnungen von Verghese *et al.*⁴.

3.3 Vierletermessung einzelner Korngrenzen

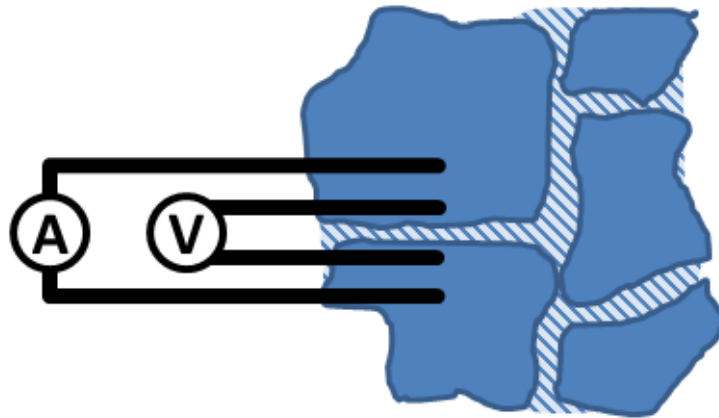


Abbildung 21: Skizze einer Vierletermessung zwischen zwei Körnern

Mit diesem Aufbau¹²⁵ war es möglich, I-U-Kennlinien zwischen zwei Körnern bzw. über einzelnen Korngrenzen zu messen. Als Probe diente die gleiche wie schon in Abschnitt 3.2.2.4. Mit einem Mikromanipulator (M4PP, Kleindiek Nanotechnik GmbH, Reutlingen, Deutschland) an dessen Spitze ein Messkopf (M4PP, Capres A/S, Lyngby, Dänemark) montiert war, konnte die Probe, wie in Abbildung 21 skizziert, kontaktiert werden. Der Messkopf war dabei mit vier vergoldeten Silizium Kontaktspitzen versehen, die im Abstand von 5 μm auf die Probenoberfläche positioniert wurden. Durch die Vierletermessung der Kontaktspitzen an einer Strom-Spannungsquelle (2636A, Keithley Instruments Inc., Cleveland, OH, USA) wurde sichergestellt, dass Kontaktwiderstände vernachlässigt werden konnten. Dies ist in diesem Fall besonders wichtig, da ansonsten zusätzliche Schottky-Barrieren an den Übergängen der vergoldeten Kontaktspitzen zur Probe (Metall-Halbleiter Übergang; s. Abschnitt 2.6.2) die Messungen erheblich verfälschen könnten.

Aus dem Bereich, an dem die einzelnen Korngrenzen charakterisiert wurden, und an dem die Ramanmessungen durchgeführt wurden, folgte später eine EBSD Messung, um die kristallographische Orientierung der Körner mit zu berücksichtigen.

3.4 Elektrolumineszenzaufnahmen

Da im Durchbruchsbereich der I-U-Kennlinie durch Stoßionisation Elektronen-Lochpaare entstehen, kommt es durch Rekombinationsprozesse zur Elektrolumineszenz im roten Farbspektrum (717 nm)³⁷. Um Aufschluss über die Strompfade zu erhalten, wurden daher Elektrolumineszenzaufnahmen an stromdurchflossenen Proben durchgeführt. Dafür wurden Proben in den Dimensionen 3 mm x 3 mm x 1mm und 3 mm x 3 mm x 0,08 mm einseitig poliert (s. Abschnitt 3.2.1). Auf den polierten Oberflächen wurden mit Hilfe einer Maske zwei Elektroden aus Silber im Abstand von 0,5 mm mittels Kathodenzerstäubung appliziert. Diese Elektroden wurden mit Kupferklebeband (Typ 1181, 3M Deutschland GmbH, Neuss, Deutschland) kontaktiert, welche mit einer Spannungsquelle (2450 SMU, Keithley Instruments Inc., Cleveland, OH, USA) verbunden waren. Die Spannung wurde im DC Betrieb auf einen Wert im Durchbruchsbereich eingestellt. Dabei befand sich die Probe unterhalb eines optischen Mikroskops (Typ 301-371.011, Leica Mikroskopie & Systeme GmbH, Wetzlar, Deutschland). Für die Aufnahme der Elektrolumineszenz wurde statt des Okulars des Mikroskops eine digitale Spiegelreflexkamera montiert, an der die Belichtungszeit auf mehrere Minuten eingestellt wurde, da die schwache Intensität der Elektrolumineszenz für das menschliche Auge kaum wahrnehmbar ist.

Um den Einfluss von Poren auf die Strompfade zu analysieren wurden auch Proben mit künstlich eingebrachten Poren der Komposition NSb_{0,05} untersucht (s. Abschnitt 3.2.2.4).

3.5 Impulsbelastung

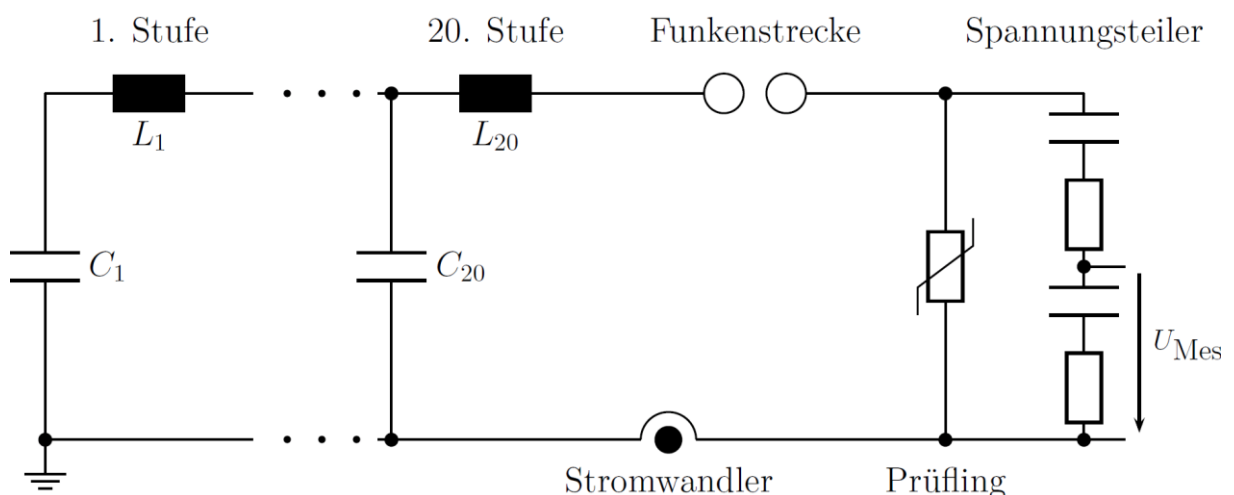


Abbildung 22: Schaltplan des Impulsprüfstands der HST-Gruppe (TU Darmstadt), mit freundlicher Genehmigung von Maximilian Tucek

Zum Untersuchen der Schadensbilder nach Impulsbelastungen wurden Proben in einem Impulsprüfstand des Fachbereichs Hochspannungstechnik (HST, FB18, TU Darmstadt) mit zunehmend stärkeren Stromimpulsen bis zum Versagen belastet. Die Stromdichten lagen im Bereich von $\sim 800 \text{ A/cm}^2$ und die E-Felder bei $\sim 7500 \text{ V/cm}$. Durch eine spezielle Anordnung von Induktivitäten und Kondensatoren (s. Abbildung 22) war es möglich, die Impulsform, also den zeitlichen Verlauf des Stromes, zu steuern. Dafür wurden erst die Kondensatoren mit der jeweils gewünschten Spannung geladen. Zum Initiieren des Impulses wurde anschließend die Luft zwischen der Funkenstrecke durch den Funken einer Zündkerze in einen leitenden Zustand gebracht. Dadurch konnten sich die Kondensatoren über die Varistorprobe entladen und parallel wurde die an der Probe abfallende Spannung gemessen. Die Stromstärke konnte durch einen Stromwandler gemessen werden. Als Probenmaterial diente die Komposition M, sowie kommerzielle Hochspannungsvaristoren (Typ E70NR133, EPCOS AG, München, Deutschland). Die Proben wurden auf 1 mm Höhe und 10 mm Durchmesser bearbeitet und mit Silberelektroden versehen. Da die eingesetzten Spannungen so groß waren, befanden sich die Proben während der Impulsbelastungen in Silikonöl, um Funkenentladung über die Luft zu vermeiden.

3.6 Einfluss der Probendimensionierung

Da der Strom im Leckstrombereich hauptsächlich über wenige Pfade fließt, spielt die Statistik eine große Rolle. Das heißt, Größen, wie die Anzahl an Körnern in der Probe bzw. das Probenvolumen oder die Probengeometrie, könnten einen Einfluss auf das I-U-Verhalten haben. Um das zu prüfen wurden Proben unterschiedlicher Dimensionen aus derselben kommerziellen Probe Typ E70NR133 (EPCOS AG, München, Deutschland) rausbearbeitet und elektrisch charakterisiert. Die Proben hatten einen Durchmesser von $0,266 \text{ cm}^2$ und Höhen von 1 mm bis 8 mm in 1 mm Schritten. Von der 1 mm hohen Probe wurde auch eine mit einem Querschnitt von $0,04 \text{ cm}^2$ gefertigt. Alle Proben wurden nach der mechanischen Bearbeitung bei 400°C für 8 h ausgelagert.

3.7 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie)

Cobalt (Co) und Mangan (Mn) sind wichtige Bestandteile in fast allen Varistoren. Um genauer zu untersuchen, in welcher Oxidationszahl sie im Varistormaterial vorhanden sind, und welche Gitterplätze sie einnehmen, wurden ESR-Spektren (EMX Spectrometer, Bruker

Corporation, Billerica, MA, USA) bei einer Mikrowellenfrequenz von 9,41 GHz und einer Temperatur von 80 K aufgenommen. Die Messungen wurden am Institut für Physikalische Chemie an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg durchgeführt. Die ESR-Spektroskopie kann nur für Atome mit ungepaarten Elektronen genutzt werden. Dabei werden die Zustände der magnetischen Quantenzahl M_s der Elektronen mittels eines von außen angelegten Magnetfeldes B aufgespalten (s. Abbildung 23). Mit der Absorption oder dem Emittieren elektromagnetischer Wellen ($h\nu$) können die Elektronen zwischen diesen aufgespaltenen Zuständen wechseln. Besitzt ein Atomkern ein magnetisches Moment ungleich eins, kann dies Einfluss auf die Aufspaltung der Zustände des ungepaarten Elektrons haben. Dies wird als Hyperfeinaufspaltung bezeichnet. Experimentell werden Mikrowellen einer festen Frequenz für die Anregung des ungepaarten Elektrons benutzt, während das Magnetfeld moduliert wird. Stimmt die Energie der Mikrowellen mit der Aufspaltung durch das Magnetfeld überein, kommt es zur Resonanz-Absorption bzw. Anregung des ungepaarten Elektrons. Aus der Frequenz und der Absorption des Magnetfeldes lassen sich Rückschlüsse auf Dotierstoffe, deren elektronische Zustände sowie deren Umgebung schließen.^{126,127}

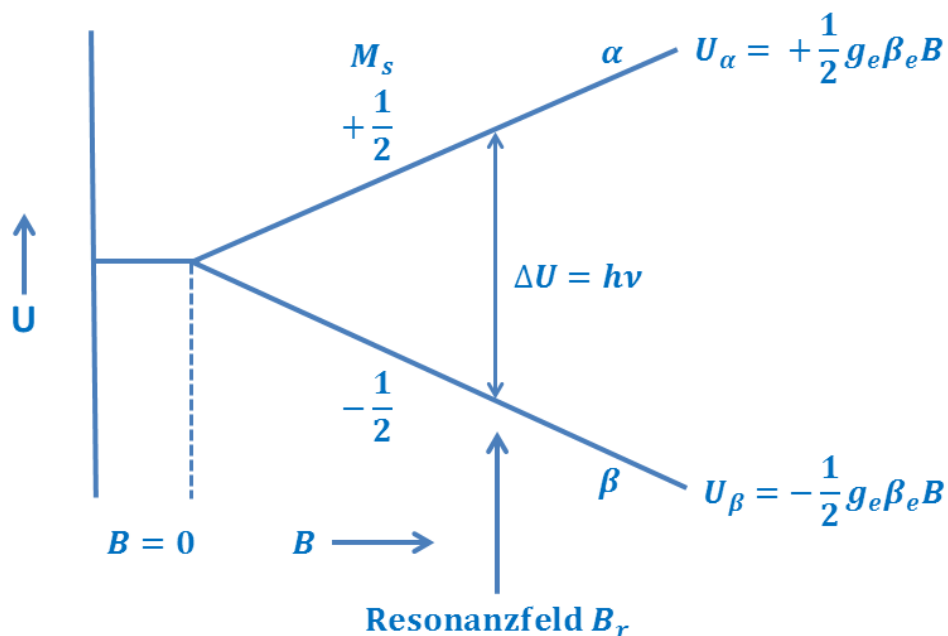


Abbildung 23: Skizze der energetischen Aufspaltung ΔU der magnetischen Quantenzahl eines ungepaarten Elektrons durch ein von außen angelegtes magnetisches Feld. g_e ist dabei der sogenannte Landé-Faktor, der die Beziehung zwischen magnetischem Moment eines Atoms mit seinem Gesamtdrehimpuls herstellt und β_e das Bohrsche Magneton.¹²⁸

Folgende Kompositionen wurden untersucht:

- Reines ZnO
- ZnO mit 0.5 Mol% CoO
- ZnO mit 0,5 Mol% MnO
- Proben der Komposition M

Alle Proben wurden mit denselben Parametern hergestellt, wie die Komposition M (s. Abschnitt 3.1). Für die ESR-Messung mussten die Proben vorher noch in kleine Würfel mit der Kantenlänge 1 mm gesägt werden (Modell 4240, Well Diamantdrahtsägen GmbH, Mannheim, Deutschland). Von allen Proben wurde zuvor noch eine I-U-Kennlinie aufgenommen.

An denselben Proben wurden anschließend am selben Institut Photolumineszenzspektren aufgenommen (LS 55 FluorescenceSpectrometer, Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA). Bei dieser Methode wurde das Material mittels Licht der Wellenlänge 325 nm angeregt. Dadurch gelangen Elektronen in höher liegende elektronische Zustände. Durch das Rekombinieren in tiefer liegenden Zuständen wird Licht entsprechender Energie emittiert. Dies liefert zusätzliche Informationen zu den Defektzentren im Material.

4 Herstellung, Struktur und elektrische Charakteristik

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse bezüglich der Herstellung und Eigenschaften der verschiedenen Proben präsentiert und diskutiert. Dazu gehören unter anderem die Analyse der Mikrostruktur sowie die j-E-Charakteristik. Auch Parameter, die Einfluss auf diese Größen nehmen können, wurden untersucht und werden im Folgenden diskutiert.

4.1 Ergebnisse

4.1.1 M-Proben

Diese Komposition entspricht der ursprünglich von Matsuoka¹⁵ entwickelten Grundkomposition, aus denen sich später nahezu alle anderen Varistorzusammensetzungen hergeleitet haben. Daher sollten an diesen Proben grundlegende Einflüsse untersucht werden, deren Ergebnisse im Folgenden dargestellt werden. Ein besonderer Fokus wird dabei auf den Einfluss von Co und Mn zur elektrischen Leitfähigkeit der Proben gelegt, welche mittels ESR- und Photolumineszenzspektroskopie untersucht werden.

4.1.1.1 Mikrostruktur

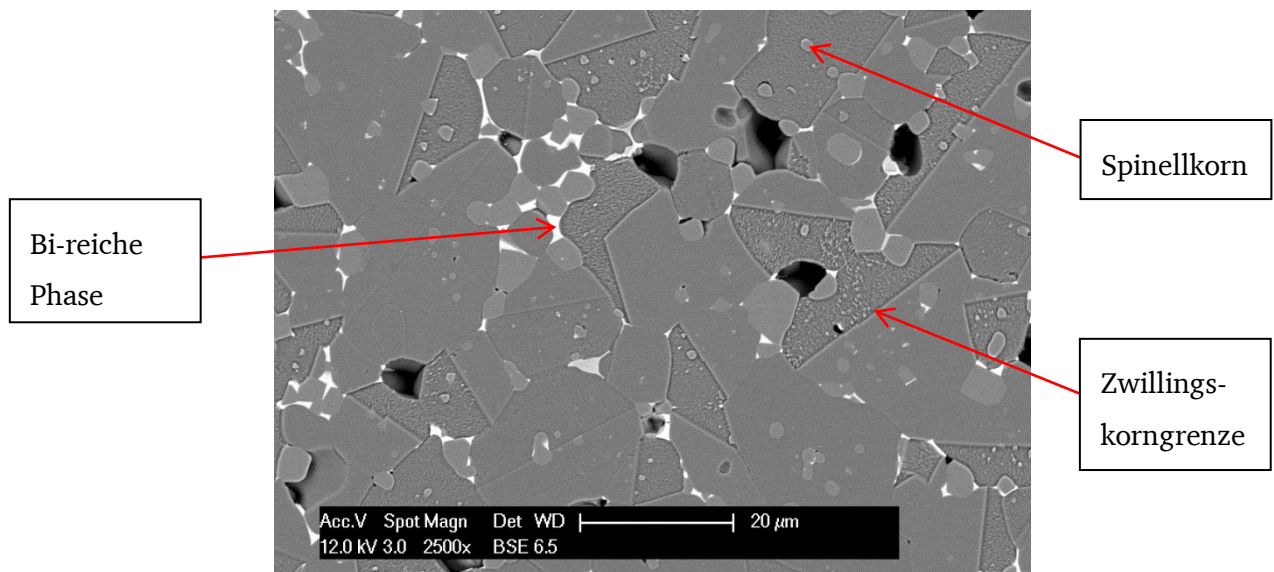


Abbildung 24: HREM-Aufnahme im BSE-Modus einer in Essiglösung geätzten Probe der M-Komposition

Abbildung 24 zeigt die Mikrostruktur, aufgenommen im *backscattering electron* (BSE)-Modus des hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops (HREM). Die Probe wurde vorher in einer Essigsäurelösung geätzt, welche die ZnO-Körner je nach Orientierung unterschiedlich stark angreift, wodurch ein Kontrast zwischen den Körnern entsteht. Zu sehen sind Körner mit einer mittleren Korngröße von $15,6 \mu\text{m} \pm 2,7 \mu\text{m}$. Diese Körner haben oft eine gradlinig verlaufende Zwillingskorngrenze zu einem benachbarten Korn, während die andere Korngrenze halbkreisförmig verläuft. Neben den ZnO-Körnern existieren noch deutlich kleinere und rundere Körner, die im Bild etwas heller erscheinen. Bei diesen Körnern handelt es sich um die Spinellphase, die sich sowohl an Tripelpunkten, an Korngrenzen oder sogar mitten in ZnO-Körnern ausbildet. Als Letztes ist noch eine im Bild weiß erscheinende dritte Phase zu erwähnen. Hierbei handelt es sich um die Bi-reiche Phase, die hauptsächlich zwischen den Körnern vorzufinden ist und sich während des Flüssigphasensinterns formt.

4.1.1.2 Einfluss der Temperaturnachbehandlung

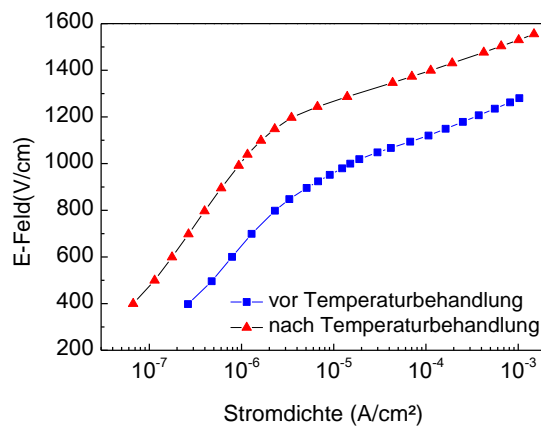


Abbildung 25: j-E-Kennlinie (DC) vor und nach einer Temperaturbehandlung bei 400 °C für 8 h

Der Einfluss der Temperaturnachbehandlung wurde untersucht, indem j-E-Kennlinien (DC) vor und nach der Temperaturnachbehandlung bei 400 °C für 8 h gemessen wurden. In Abbildung 25 ist zu sehen, dass der Leckstrom deutlich abnimmt (bei 1200 V/cm etwa um den Faktor 100) und das Durchbruchfeld E_b deutlich zunimmt ($\sim 20\%$). Auch der Nichtlinearitätskoeffizient α stieg von 17 auf 25 an.

Um herauszufinden, welche Temperatur am besten geeignet ist für die Nachbehandlung, wurden fünf Proben derselben Charge nach dem Herstellungsprozess bei verschiedenen Temperaturen ausgelagert. In Abbildung 26 ist zu sehen, dass die höchste

Durchbruchsspannung U_B bei geringem Leckstrom, für eine Temperaturnachbehandlung bei 600 °C erreicht wird. Nach der Messung wurden die Elektroden abgeschliffen und es folgte eine zweite Temperaturnachbehandlung bei 600 °C und 700 °C. Das E_B erhöhte sich bei allen Proben, die bei 600 °C ausgelagert wurden. Probe D, die beim ersten Durchgang 600 °C und beim zweiten Durchgang 700 °C als Auslagerungstemperatur hatte, verschlechterte sich jedoch und zeigt nun ähnliches Verhalten wie Probe E nach der ersten Temperaturbehandlung bei 700 °C. Im Bereich zwischen 600 V/cm und 1200 V/cm zeichnet sich die Verschlechterung durch eine Zunahme des Leckstroms um den Faktor ~ 3 aus.

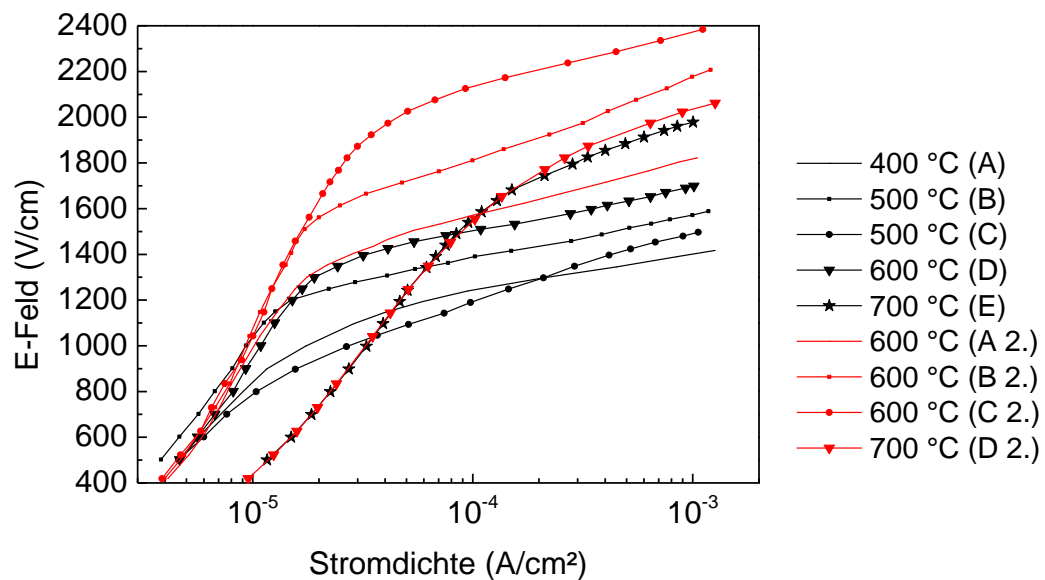


Abbildung 26: Einfluss der Temperaturnachbehandlung auf die j-E-Charakteristik (AC); erste Behandlung schwarz und zweite Behandlung rot

4.1.1.3 ESR-Spektroskopie

Mit der ESR-Spektroskopie sollte untersucht werden, in welchem Oxidationszustand sich die Dotierelemente befinden, wo sie in der ZnO Matrix lokalisiert sind und wie deren Einfluss auf die Leitfähigkeit von ZnO ist.

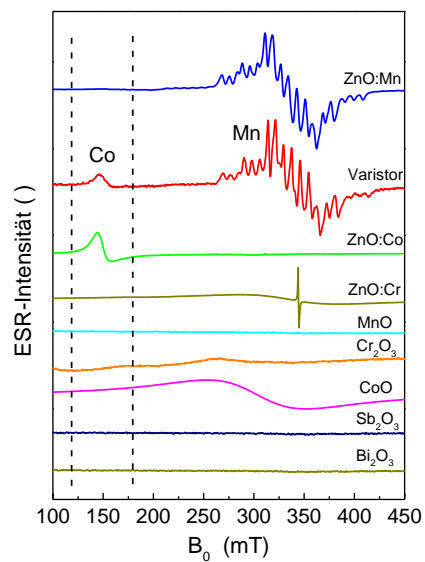


Abbildung 27: ESR-Spektrum einzelner Additive und von dotiertem ZnO; *Reprinted from Baraki et al.*¹²⁹

© IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved

Abbildung 27 zeigt die ESR-Spektren vom Varistormaterial (Komposition M) und von den einzelnen Additiven, die zur Herstellung eingesetzt wurden. Auffällig ist ein Signal mit einem hyperfeinaufgespaltenem Sextett bei der Varistorprobe als auch bei der ZnO-Probe, die mit Mn dotiert ist, jedoch nicht in reinem MnO vorhanden ist. Des Weiteren ist bei der Varistorprobe ein Peak im unteren Magnetfeldbereich, zwischen den gestrichelten Linien, zu sehen. Ein ähnliches Signal geht auch von Co-dotiertem ZnO aus.

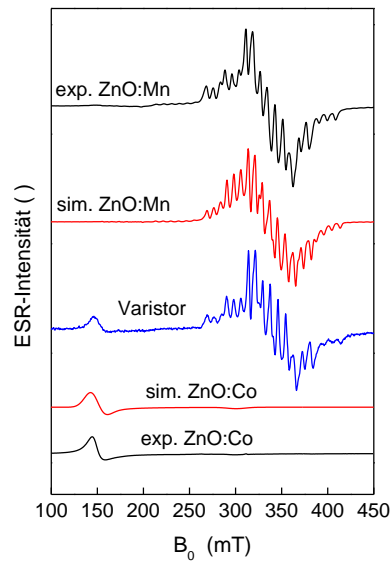


Abbildung 28: Simulierte und gemessene ESR-Spektren von ZnO dotiert mit Co und Mn; *Reprinted from Baraki et al.¹²⁹ © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved*

Zum Vergleich sind in Abbildung 28 zusätzliche Spektralsimulationen, durchgeführt mit der Software EasySpin¹³⁰, den Gemessenen gegenüber gestellt. Auch hier stimmen gemessene und simulierte Zuordnung der Signale überein. Im Varistormaterial koexistieren beide Signale, sowohl das vom Co als auch vom Mn.

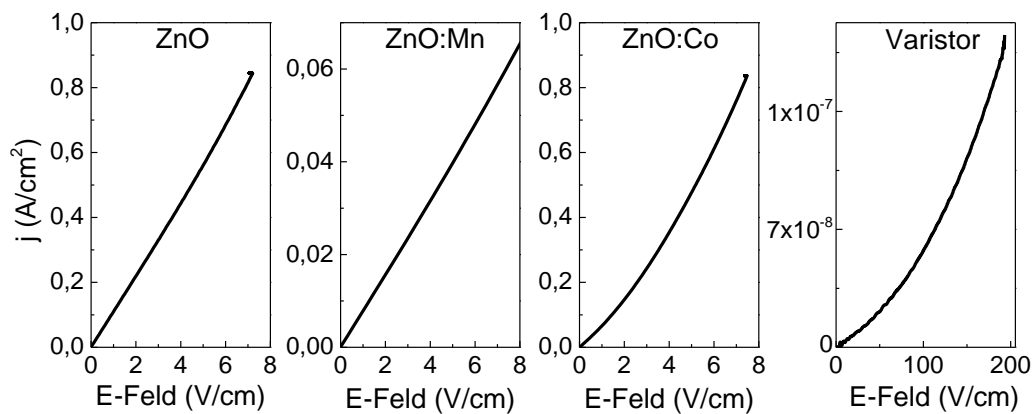


Abbildung 29: j-E-Kennlinien von reinem ZnO, ZnO mit Mn und ZnO mit Co dotiert und Varistormaterial; *Reprinted from Baraki et al.¹²⁹ © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved*

Die elektrischen j-E-Messungen der verschiedenen dotierten Proben zeigen zwei verschiedene Verhaltensweisen. Während reines ZnO und ZnO mit Mn dotiert lineares, also ohmsches Verhalten aufweisen, zeigen Co-dotiertes ZnO und die Varistorprobe nichtlineares I-U-Verhalten. Bezüglich des spezifischen Widerstands ρ , lässt sich im Bereich von 6 V/cm folgender Zusammenhang feststellen: $\rho(\text{ZnO}) \sim \rho(\text{ZnO:Co}) < \rho(\text{ZnO:Mn}) \ll \rho(\text{Varistor})$.

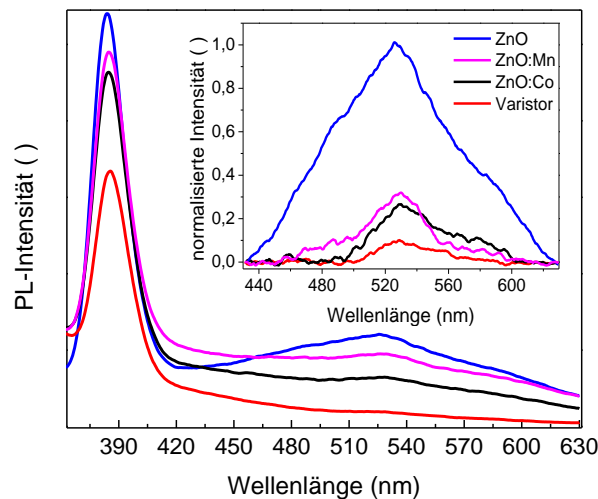


Abbildung 30: Photolumineszenz-Spektrum (PL-Spektrum) von reinem ZnO, ZnO mit Mn und ZnO mit Co dotiert und Varistormaterial; *Reprinted from Baraki et al.*¹²⁹ © IOP Publishing. *Reproduced with permission. All rights reserved.*

Optische Eigenschaften von ZnO, unter anderem von ZnO-Varistoren, lassen sich durch Photolumineszenzspektroskopie im Detail untersuchen¹³¹⁻¹³³. Abbildung 30 zeigt PL-Spektren von undotiertem ZnO, Mn- und Co-dotiertem ZnO und von Varistormaterial. Im Bereich um 384 nm ist eine starke UV-Emission zu sehen. Ein weiterer Peak ist im grünen Lichtbereich (~525 nm) zu beobachten. Dieser Bereich ist in Abbildung 30 nochmal vergrößert dargestellt. Hier nimmt die Intensität der Photolumineszenz mit steigender Dotierkonzentration ab und verschiebt sich leicht zu einer höheren Wellenlänge von 530 nm.

4.1.2 NSb_x-Proben

Die Grundzusammensetzung dieser Proben entspricht aktuelleren Kompositionen.^{53,134} Allerdings wurde zu Untersuchungszwecken der Sb-Gehalt variiert und befindet sich deutlich unter normal üblichen Konzentrationen. Der Grund liegt daran, dass durch den geringeren

Gehalt größere Körner entstehen sollen¹³⁵, wodurch spezielle Messungen möglich werden, wie z.B. die I-U-Charakterisierung einzelner Korngrenzen.

4.1.2.1 Mikrostruktur

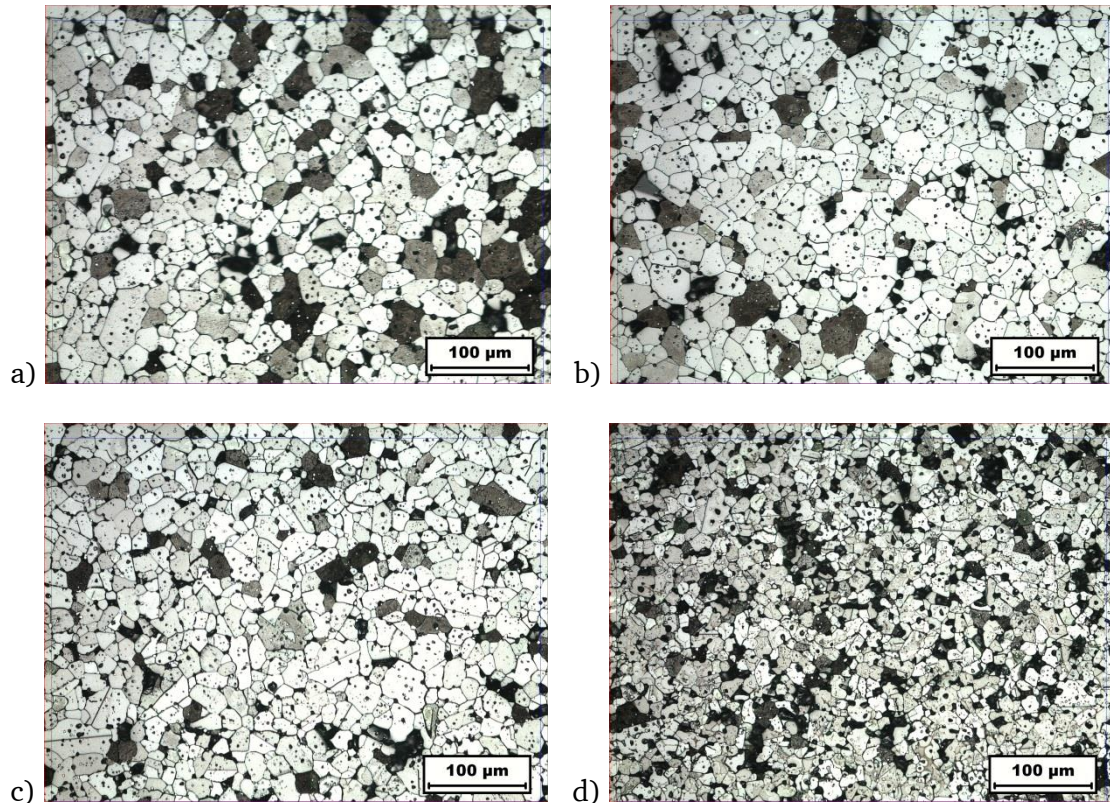


Abbildung 31: Lichtmikroskopische Aufnahmen der in einer HCl-Lösung geätzten NSb_x Proben mit einem Sb₂O₃-Gehalt von a) 0 Mol%, b) 0,02 Mol%, c) 0,05 Mol% und d) 0,25 Mol%

Die Proben mit verschiedenem Sb₂O₃-Gehalt weisen deutliche Unterschiede in der Mikrostruktur auf (s. Abbildung 31). Mit zunehmendem Sb₂O₃-Gehalt nimmt die Korngröße von $\sim 26 \mu\text{m}$ auf $\sim 18 \mu\text{m}$ deutlich ab (s. Tabelle 2), wobei zwischen 0 Mol% und 0,02 Mol% kaum ein Unterschied besteht. Auch die Form der Körner scheint sich zu ändern. Während die Proben mit geringer Sb₂O₃-Konzentration kaum Zwillingskorngrenzen aufweisen, nimmt die Zahl an Zwillingen mit steigender Sb₂O₃-Konzentration zu. Bei Proben mit 1 Mol% Sb₂O₃ weist schließlich fast jedes Korn eine Zwillingskorngrenze auf (s. Abbildung 24). Auch die Zahl der Spinellkörner, die in den Bildern als dunkle Punkte zu sehen sind, nimmt mit steigender Sb₂O₃-Konzentration zu. Dunklere Bereiche, die in etwa in der Größe von ZnO-Körnern liegen, sind Körner die aufgrund ihrer Orientierung so geätzt wurden, dass sie eine raue Oberfläche besitzen und das Licht weniger zum Objektiv des Lichtmikroskops zurückstreuen.

4.1.2.2 Elektrische Charakteristik

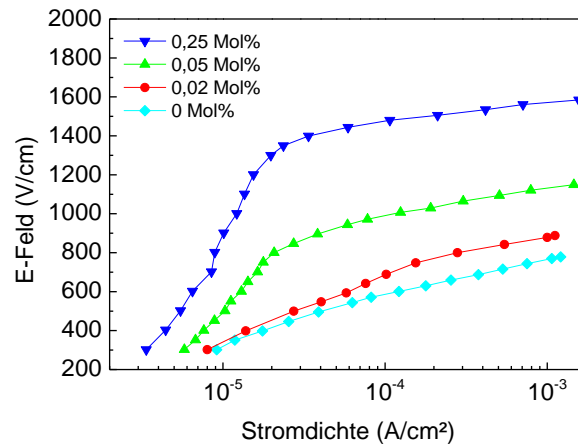


Abbildung 32: j-E-Kennlinien der NSb_x-Proben für verschiedene Sb₂O₃-Konzentrationen

Auch auf die j-E-Charakteristik übt die Sb₂O₃-Konzentration großen Einfluss aus (s. Abbildung 32). So nimmt die Durchbruchfeldstärke mit zunehmender Sb₂O₃-Konzentration deutlich zu, während der Leckstrom abnimmt. In anderen Worten nimmt die Durchbruchfeldstärke mit zunehmender Korngröße ab. Die einzelnen Werte sind aus Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Korngröße, Durchbruchfeld und Nichtlinearitätskoeffizienten der NSb_x-Proben

Sb ₂ O ₃ -Gehalt (Mol%)	Mittlere Korngröße (μm)	AC Durchbruchfeld (V/cm)	AC α-Wert ()
0	26,1 ± 2,7	770	9
0,02	26,3 ± 2,4	880	9
0,05	23,4 ± 2,6	1130	17
0,25	17,8 ± 1,2	1570	37

Um detailliertere Informationen über die mikroskopischen elektrischen Eigenschaften zu erhalten, wurden an einzelnen Korngrenzen der Proben mit 0,25 Mol% Sb_2O_3 , Vierletermessungen durchgeführt. Von dem betroffenen Bereich einer Probe wurde anschließend eine rasterelektronenmikroskopische Analyse durchgeführt. In Abbildung 33 ist die HREM-Aufnahme zu sehen und rechts daneben die EBSD-Aufnahme des Bereiches mit eingezeichneten Polfiguren. Die elektrisch charakterisierten Korngrenzen sind nummeriert, damit sie jeweils ihren I-U-Kennlinien in Abbildung 34 zugeordnet werden können. Es wurden noch weitere Korngrenzen elektrisch charakterisiert, jedoch ohne EBSD-Aufnahmen. Da diese sich ähnlich zu den hier gezeigten Korngrenzen verhielten, werden sie nicht zusätzlich gezeigt. Ein weiterer Punkt ist, dass alle Zwillingskorngrenzen, wie z.B. die Korngrenze 20, die auf dem EBSD-Bild nicht zu erkennen ist, da die benachbarten Körner dieselbe Orientierung zeigen, keine Varistor Charakteristik aufzeigten. Die Zwillingskorngrenzen waren zu leitfähig, sodass die Strombegrenzung des Messaufbaus erreicht wurde. Daher sind auch von diesen keine I-U-Kennlinien abgebildet.

Aufgrund der frei liegenden Messanordnung und des hohen Widerstandes der Probe, war es nicht zu vermeiden, dass es zu Messrauschen kam. Dennoch lassen sich qualitative Aussagen treffen. Als erstes fällt auf, dass die meisten I-U-Kennlinien asymmetrisch sind. Ein gutes Beispiel dafür sind die Korngrenzen 7 und 18. Im EBSD-Bild zeigen Pfeile die Elektronenflussrichtung, die als positive Polarität in der I-U-Kennlinie definiert ist. Während entlang des Stromflusses von dem „violetten“ Korn in die benachbarten zwei „orangenen“ Körner, sowohl über die Korngrenze 7 als auch 18, eine Durchbruchsspannung von etwa 2 V vorliegt, beträgt sie in die entgegengesetzte Richtung ~ 3 V. Insgesamt variieren die Durchbruchsspannungen von 0 V bis 3,5 V. Der durchschnittliche Wert liegt bei etwa 2,3 V mit einer Standardabweichung von 0,8 V. Der Einfluss der kristallographischen Orientierung lässt sich hier nicht eindeutig zuweisen, da im zweidimensionalen EBSD-Bild keinerlei Informationen über die Lage der Korngrenze im dreidimensionalen Volumen vorliegen.

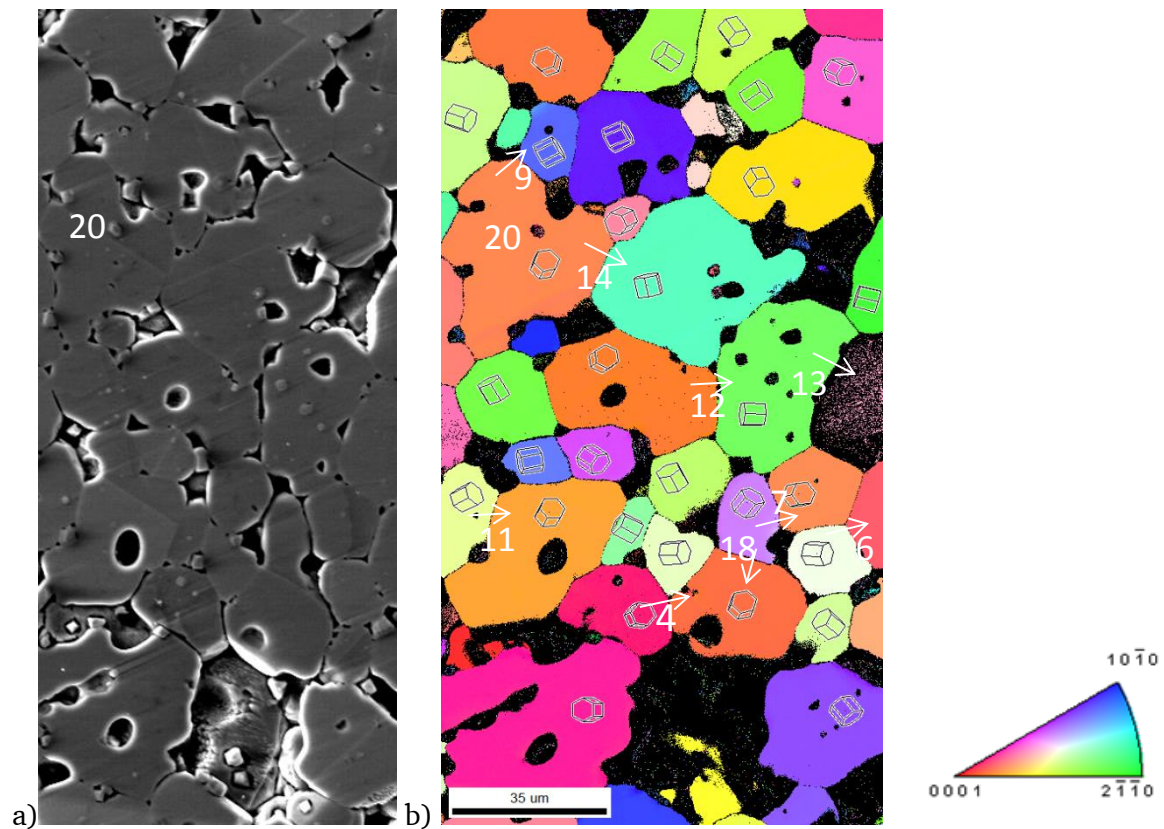


Abbildung 33: a) HREM-Aufnahme und b) EBSD-Karte derselben Stelle mit nummerierten Korngrenzen

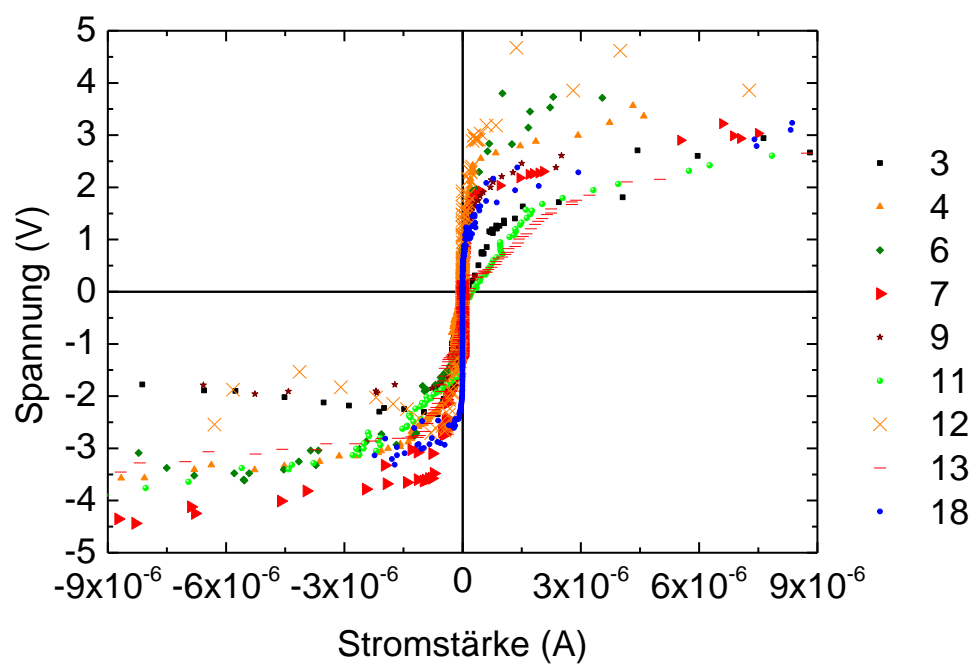


Abbildung 34: Vierleitermessung einzelner Korngrenzen. Die Nummern sind den Korngrenzen aus dem obigen EBSD-Bild zugehörig.

4.1.3 NNa_x-Proben

Diese Zusammensetzung ist nahezu identisch mit der NSb_x-Komposition, jedoch wurde hier eine übliche Konzentration Sb verwendet und es wurden zusätzlich unterschiedliche Konzentrationen Na hinzugefügt. Diese Komposition wurde für Versuche bezüglich der Degradation hergestellt (s. Abschnitt 7), da eine zusätzliche Na-Dotierung eine höhere Degradationsstabilität verspricht¹¹⁶. Im Folgenden sollen dennoch erst die Grundeigenschaften der NNa_x-Proben gezeigt werden.

4.1.3.1 Mikrostruktur

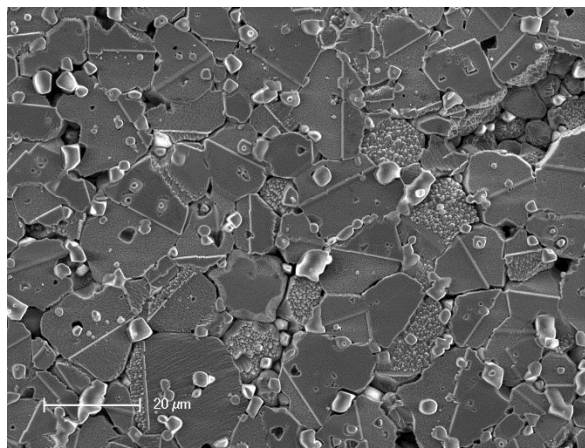


Abbildung 35: HREM-Aufnahme der geätzten Oberfläche einer NNa_x-Probe mit 1000 ppm Na, gesintert bei 1200 °C; relative Dichte der Proben ~98 %

Die Mikrostruktur aller NNa_x-Kompositionen zeigt qualitativ ein ähnliches Bild, daher ist in Abbildung 35 eine repräsentativ dargestellt. Wie in den M-Proben, die auch eine Sb₂O₃-Konzentration von 1 Mol% beinhalten, weisen auch hier nahezu alle Körner eine Zwillingskorngrenze auf. Zu beachten ist, dass diejenigen Körner, die auf dem zweidimensionalen Bild keine Zwillingskorngrenze aufweisen, dennoch im restlichen Volumen eine haben können. Auch sind ähnlich viele Spinellkörner zu sehen. Die mittlere Korngröße in Abhängigkeit der Na-Konzentration und den zwei verschiedenen Sintertemperaturen ist in Abbildung 36 dargestellt. Generell bewirkt die um 100 °C höhere Sintertemperatur eine im Durchschnitt 1,8 μm größere mittlere Korngröße. Innerhalb derselben Sintertemperatur scheint es einen Trend zu geben, bei dem die Korngröße mit steigender Na-Konzentration zunimmt. Hier gibt es jedoch einen Ausreißer bei 1200 °C und 0 ppm Na und auch die Standardabweichungen bei den Korngrößenmessungen sind zu groß, um hier genauere Aussagen treffen zu können.

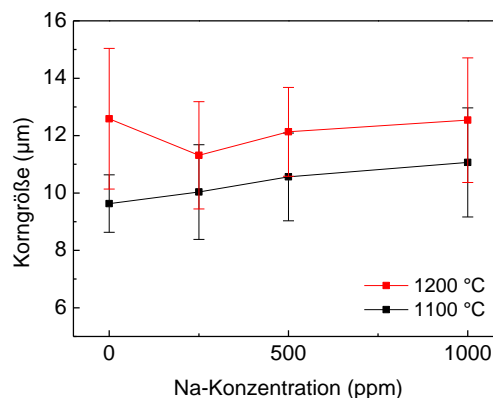


Abbildung 36: Mittlere Korngröße in Abhängigkeit der Natrium-Konzentration und der Sinter Temperatur¹³⁶

4.1.3.2 Elektrische Charakteristik

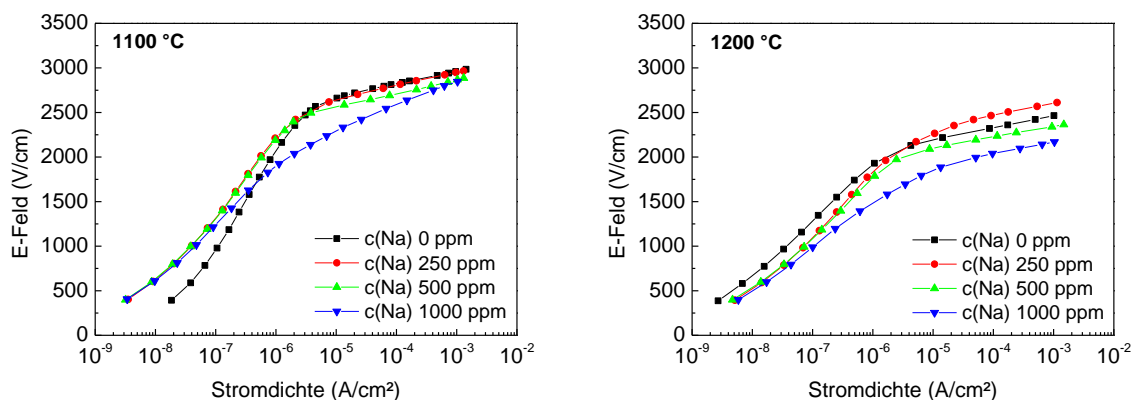


Abbildung 37: j-E-Kennlinie der NNa_x -Proben mit unterschiedlicher Na-Konzentration; einmal bei a) 1100 °C gesintert und einmal bei b) 1200 °C¹³⁶

Die j-E-Kennlinien der NNa_x -Proben sind in Abbildung 37 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass die bei 1200 °C gesinterten Proben ein geringeres Durchbruchsfeld aufweisen als die bei 1100 °C gesinterten Proben. Dies lässt sich deutlicher aus der Auftragung des Durchbruchfeldes gegen die Na-Konzentration für die beiden Sinter Temperaturen ablesen (s. Abbildung 38a). So beträgt im Durchschnitt die Erniedrigung des Durchbruchfeldes durch die höhere Sinter Temperatur 470 V/cm. Die α -Werte gehen umso mehr auseinander, je höher die Na-Konzentration wird. Dabei erniedrigt sich der Wert von den 1100 °C gesinterten Proben relativ zu den 1200 °C gesinterten Proben zunehmend. Für beide Sinter Temperaturen ergeben sich die höchsten Durchbruchsfelder und α -Werte bei 250 ppm Na.

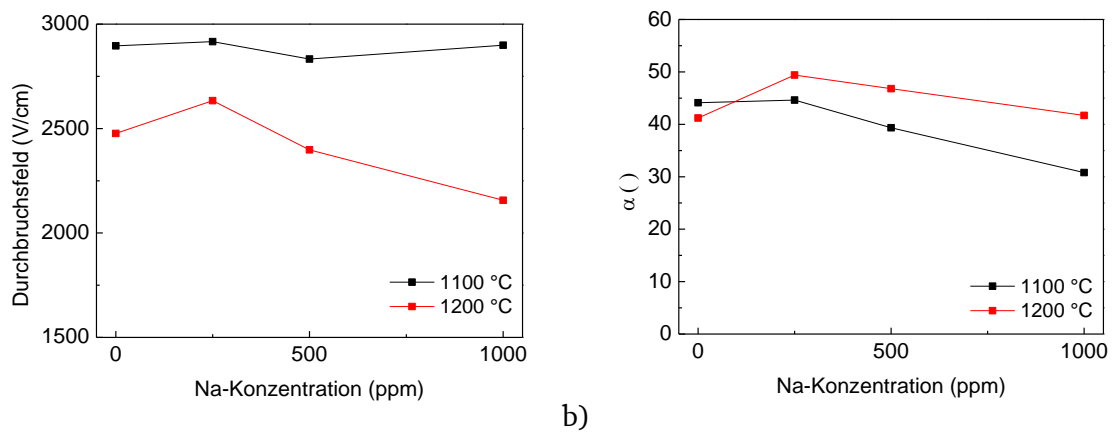


Abbildung 38: a) Durchbruchfelder und b) Nichtlinearitätskoeffizienten in Abhängigkeit der Na-Konzentration für die verschiedenen Sintertemperaturen¹³⁶

4.1.4 Kommerzielle Proben

Die kommerziellen Proben vom Typ E70NR133 (EPCOS AG, München, Deutschland) wurden benutzt, da diese aktuelle Varistorkeramik repräsentieren und gleichzeitig für verschiedene Experimente eine hohe Reproduzierbarkeit der Eigenschaften sicherstellten, sodass die Ergebnisse vergleichbar wurden. Die hohe Reproduzierbarkeit ist dadurch bedingt, dass die Proben aus der Mitte desselben 4 cm hohen und 7 cm im Durchmesser großen Hochspannungsvaristors rausbearbeitet wurden (s. Abschnitt 3.1.4). So ist gewährleistet, dass die Korngrößenverteilung innerhalb der Proben möglichst homogen ist, denn am Rand größerer Keramikerzeugnisse ist die Korngröße oft eine andere als in der Mitte. Grund sind Temperaturgradienten während des Sintervorgangs oder inhomogene Dichteverteilung bedingt durch das vorherige uniaxiale Pressen des Grünkörpers¹³⁷.

4.1.4.1 Mikrostruktur

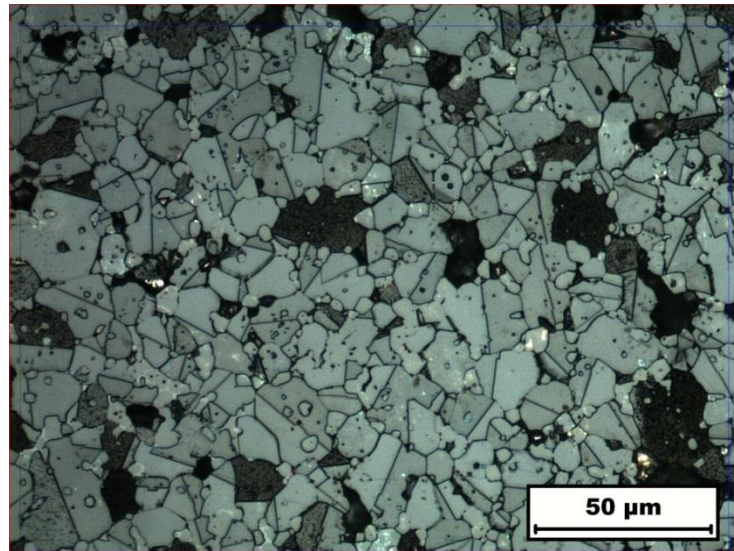


Abbildung 39: Lichtmikroskopische Aufnahme der polierten und geätzten Mikrostruktur des kommerziellen Hochspannungsvaristors

Die Mikrostruktur der kommerziellen Probe (s. Abbildung 39) weist ähnlich wie die $\text{NSb}_{0,25}$ -Probe mit hohem Sb-Gehalt eine hohe Anzahl an Zwillingskorngrenzen auf. Nahezu jedes Korn grenzt an solch einer Korngrenze. Auch die Anzahl an den kleinen runden Spinellkörnern ist groß, welche sowohl auf den ZnO Körnern, an Korngrenzen als auch an Tripelpunkten vorzufinden sind. Die mittlere Korngröße liegt bei $10,1 \mu\text{m} \pm 1,9 \mu\text{m}$.

4.1.4.2 Einfluss der Temperaturnachbehandlung

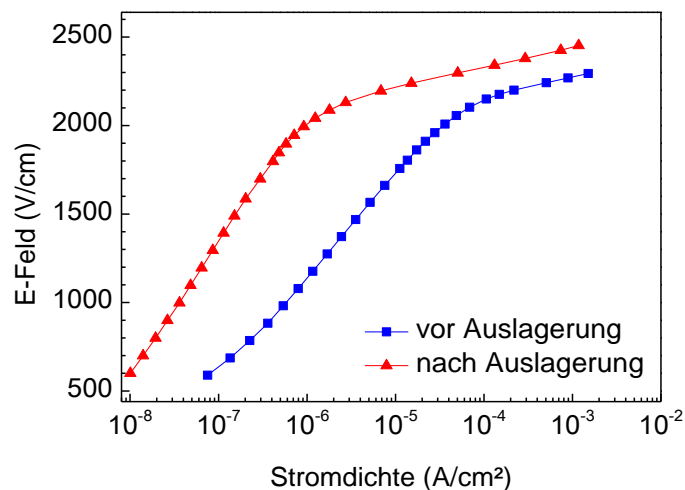


Abbildung 40: j-E-Kennlinie (DC) vor und nach Auslagerung bei 400 °C für 8 h

Die j-E-Kennlinie der kommerziellen Probe vor und nach dem Auslagerungsschritt bei 400 °C für 8 h ist in Abbildung 40 zu sehen. Abhängig vom Bereich des E-Felds nimmt hier der Leckstrom mit der Temperaturbehandlung nach der mechanischen Probenbearbeitung um etwa eine Größenordnung ab. Die Durchbruchfeldstärke erhöht sich von 2275 V/cm² auf 2443 V/cm². Auch der α -Wert steigt von 38 auf 48.

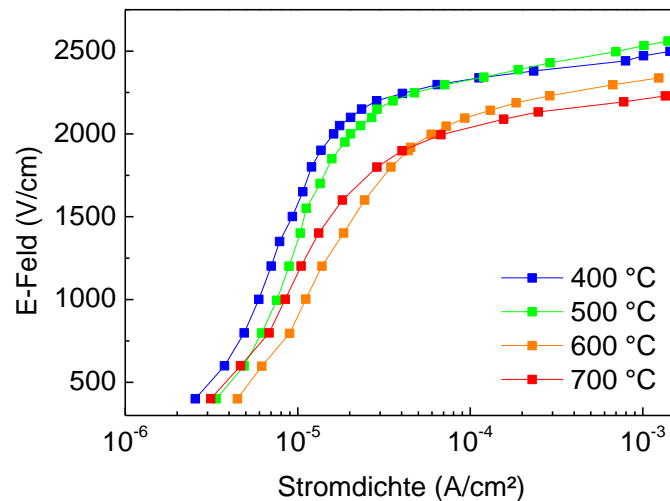


Abbildung 41: j-E-Messung (AC) kommerzieller Proben nach verschiedenen Auslagerungstemperaturen

Es zeigt sich, dass die beste Varistorcharakteristik für Auslagerungstemperaturen bei 400 °C erreicht wurde (s. Abbildung 41). Auslagerungstemperaturen, die darüber liegen, führen zu höheren Leckstromdichten und niedrigeren Durchbruchsspannungen.

4.1.5 Einfluss Probendimensionierung

In diesem Versuch sollte festgestellt werden, ob die Dimensionierung der Proben eine Auswirkung auf die elektrischen Eigenschaften des Varistors hat. In Abbildung 42a sind die j-E-Kennlinien von kommerziellen Proben mit den zwei verschiedenen Höhen 6 mm und 1 mm zu sehen. Um den Einfluss des Querschnittes auf die j-E-Charakteristik zu untersuchen, wurde noch eine 1 mm hohe und 0,04 cm² im Querschnitt große Probe hergestellt, also einem etwa sechsfach kleineren Querschnitt als bei den anderen Proben. Die 1 mm hohen Proben weisen eine deutlich größere Leckstromdichte auf, als die 6 mm hohen Proben. Im Schaltbereich nähern sich die Verläufe wieder. Die Probe mit dem geringeren Querschnitt zeigt auch eine deutlich höhere Leckstromdichte im Verhältnis zu den Proben derselben Höhe. Es darf nicht außer Acht gelassen werden, dass die Stromdichte logarithmisch aufgetragen ist. So erhöht sich die Stromdichte bei 1500 V/cm um 2×10^{-8} A/cm² (Faktor 8,7), wenn die

Probenhöhe sechsmal kleiner wird. Bei einer Querschnittsverkleinerung um das 6,5-fache erhöht sich die Stromdichte um nochmals $3 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ (Faktor 2,4).

Im AC-Betrieb ist ein ähnlicher Trend zu sehen (s. Abbildung 42b), allerdings ist im Allgemeinen der Leckstrom im AC-Betrieb, aufgrund zusätzlicher kapazitiver Ströme, deutlich größer als im DC-Betrieb. Hier erhöht sich der Leckstrom durch die 6-fache Höhenabnahme um $1,8 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ und durch eine 6,5-fache Querschnittsverkleinerung um $1,55 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.

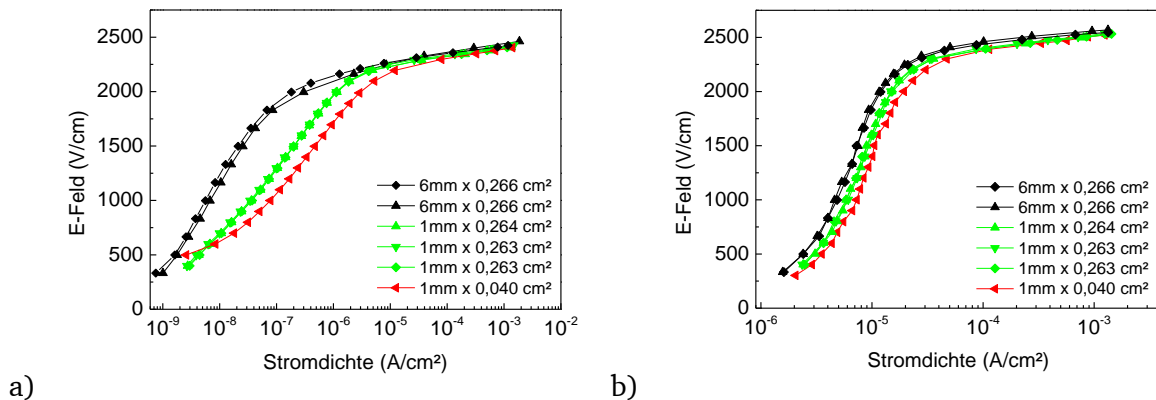


Abbildung 42: Einfluss der Probendimensionen auf die j-E-Charakteristik im a) DC-Betrieb und b) AC-Betrieb

Um einen genaueren Zusammenhang zwischen Probenhöhe und j-E-Charakteristik zu bestimmen, wurden erneut Proben aus der Mitte eines kommerziellen Hochspannungsvaristors herausgearbeitet. Diesmal wurden Proben mit demselben Durchmesser von 6 mm und Höhen von 1 mm bis 8 mm in jeweils 1 mm Schritten hergestellt. Es ist zu sehen, dass die Proben von 8 mm bis 4 mm nahezu deckungsgleiche j-E-Verläufe zeigen (s. Abbildung 43a). Die Probe mit 3 mm Höhe weist schon leicht höhere Leckströme im Durchbruchsbereich auf, während die Proben mit 1 mm und 2 mm Höhe deutlich höhere Leckströme aufweisen, wie oben schon beobachtet (s. Abbildung 42). Es scheint so, als gäbe es eine definierte Grenze ab der sich die j-E-Charakteristik rapide ändert. Dasselbe gilt für den Nichtlinearitätskoeffizienten α , der unter 4 mm Probenhöhe deutlich niedriger ausfällt und schwankt. Ab 3 mm Probenhöhe dagegen scheint sich der α -Wert zu stabilisieren.

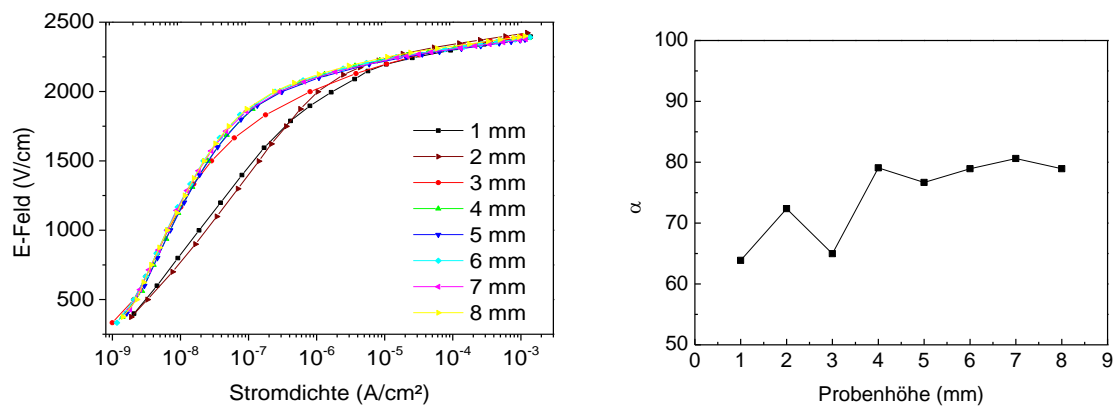


Abbildung 43: a) j-E-Charakteristik (DC) und α -Werte in Abhängigkeit der Probenhöhe

4.2 Diskussion

4.2.1 Mikrostruktur

Die Bi-reiche Phase war bei allen Proben deutlich an Korngrenzen und Tripelpunkten zu sehen (s. Abbildung 24), was ein typisches Bild für das Flüssigphasensintern darstellt. Dabei kommt es zu einer eutektischen Reaktion ab 740 °C an der Phasengrenze zwischen dem festen ZnO und der bismutreichen flüssigen Phase. Dies führt zu einer höheren Verdichtungsrate, was auch mit einer geringeren Restporosität einhergeht.¹³⁸ Dafür sprechen auch die hohen relativen Dichten von > 98 % bei allen verwendeten Proben in dieser Arbeit. Des Weiteren führt das Flüssigphasensintern zu einem beschleunigten Kornwachstum bis zu einem gewissen Prozentsatz Bi_2O_3 .¹³⁸⁻¹⁴⁰ In Abbildung 44 ist die Aktivierungsenergie des Kornwachstums von ZnO während des Flüssigphasensinterns dargestellt. Es ist ersichtlich, dass im Bereich zwischen etwa 1 - 3 Gew% Bi_2O_3 das Kornwachstum die geringste Aktivierungsenergie benötigt. Grund hierfür soll die bereits benannte Reaktion an der Phasengrenze zwischen ZnO und Bi_2O_3 sein. Ab 3 Gew% Bi_2O_3 soll jedoch die flüssige bismutreiche Phase zu dick werden, sodass aus dem reaktionskontrolliertem Kornwachstum ein diffusionskontrolliertes wird.¹⁴⁰ In den hier verwendeten Kompositionen lag die Bi_2O_3 -Konzentration bei etwa 2,8 Gew% (~0,5 Mol%).

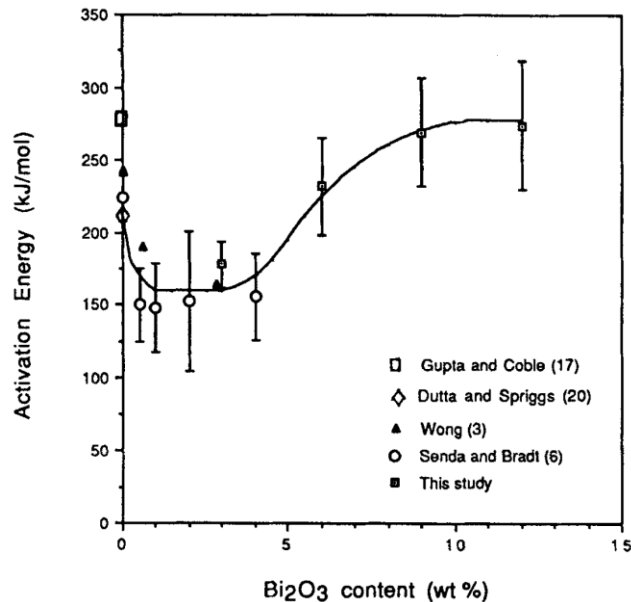


Abbildung 44: Aktivierungsenergie des Kornwachstums von ZnO während des Flüssigphasensinterns in Abhängigkeit der Bi₂O₃ Konzentration, zusammengestellt von Dey und Bradt¹⁴⁰; *Reprinted from D. Dey et al.*¹⁴⁰ with permission, copyright © 2005, John Wiley and Sons, Inc.

Neben Bi₂O₃ können noch andere Additive die Mikrostruktur stark beeinflussen, allen voran ist das Sb₂O₃. Je mehr Sb₂O₃ in den Proben enthalten ist, desto mehr Spinellkörner und auch Zwillingskorn Grenzen sind im Material vorhanden. Auch nimmt die mittlere Korngröße ab (s. Abschnitt 4.1.1.1, 4.1.2.1 und 4.1.3.1). Dass der Anteil an Spinellphase zunimmt mit steigender Sb₂O₃-Konzentration ist offenkundig, da die Spinellphase unter anderem aus Sb besteht (Zn₇Sb₂O₁₂)⁴³. Die zunehmende Anzahl an Zwillingskorn Grenzen bestätigt die eingangs diskutierte Theorie (s. Abschnitt 2.4), dass Sb₂O₃ das Wachstum von Zwillingskorn Grenzen während des Sintervorgangs auslöst.^{53,55,64,68} So zeigen die NSb_x Proben mit zunehmendem Gehalt an Sb₂O₃ (0-0,25 Mol%) eine steigende Anzahl von Zwillingen (s. Abbildung 31). Bei 1 Mol% Sb₂O₃ zeigen bei den NNa_x- und M-Proben schließlich nahezu alle Körner Zwillingskorn Grenzen (s. Abbildung 24 und Abbildung 35). Eine mögliche Erklärung für die geringere Korngröße mit steigender Sb₂O₃ liefert Daneu *et al.*^{53,68,135,141} Demnach soll Sb₂O₃ das Zwillingswachstum initiieren. Ist die Konzentration gering, existieren nur einige Keime die zu Zwillingen führen. Diese Zwillingskörner wachsen jedoch stark anisotrop. Sie wachsen präferiert in Richtung der Zwillingskorn Grenze und erst zweitrangig senkrecht zu dieser. Hat die längliche Achse die mittlere freie Distanz zwischen Körnern mit Zwillingskorn Grenzen erreicht, stoppt diese Wachstumsrichtung. Das heißt, je mehr durch Sb₂O₃ induzierte Keime für Zwillingsbildung im System, desto eher kommt es zur Kollision

dieser, was zu einer kleineren mittleren Korngröße führt. Nach diesem Stadium kommt es zum Wachstum in die dazu senkrechte Richtung und die Körner werden dicker. Letzterer Prozess läuft gemäß der Ostwald-Reifung¹³⁷ ab.

Zusätzlich sollen Spinellkörner die Korngrenzen während des Kornwachstums *pinnen* und somit deren Mobilität senken, was zusätzlich zu einer geringeren Korngröße führen soll.^{12,142-144}

Die kristallographische Orientierung von Zwillingskörnern soll (0001) zu (0001) sein (im Englischen auch als *head to head* bezeichnet)^{53,145,146}, dies bekräftigt teilweise auch das EBSD Bild (s. Abbildung 33). Betrachtet man dort beispielsweise die Zwillingskorngrenze 20, ist in der Mikroskopaufnahme die Korngrenze sichtbar, jedoch ist im EBSD Bild kein Unterschied in der Orientierung der beiden angrenzenden Körner festzustellen. Der Versuch die 3-dimensionale Lage der ZKG im Volumen mittels Focused-Ion-Beam Abtrag sichtbar zu machen, ist in Abbildung 45 dargestellt. Hier sind jedoch die Auflösung und der Kontrast des Rasterelektronenmikroskops zu gering, um die Korngrenze in der Tiefe sichtbar zu machen. Hier empfiehlt es sich eventuell, die Probenoberfläche etwas abzuschleifen, zu ätzen und erneut anzuschauen.

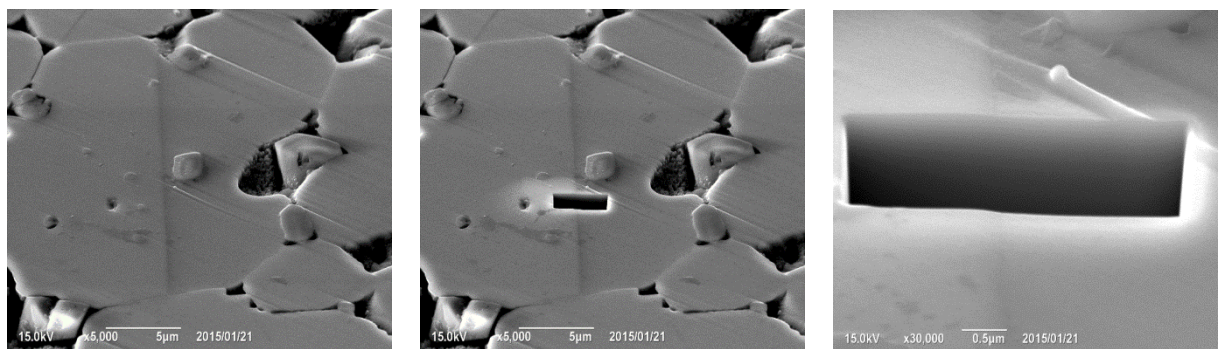


Abbildung 45: Zwillingskorngrenze 20 aus Abbildung 33 mit Ionenstrahl abgetragenem Bereich

Gegen die Behauptung, dass die benachbarten Körner an einer ZKG gleich orientiert wären, spricht die geätzte Mikrostruktur einer wie in Abschnitt 3.1.2.2 hergestellten Probe in Abbildung 46. Das A markiert eine ZKG. Während auf der linken Seite das Ätzmuster typisch für die O-terminierte 0001-Richtung ist¹⁴⁷, zeigt das andere Korn ein anderes Ätzmuster. Die mit B gekennzeichneten dreieckigen Ätzmuster zeichnen die $\{10\bar{1}0\}$ -Fläche aus.

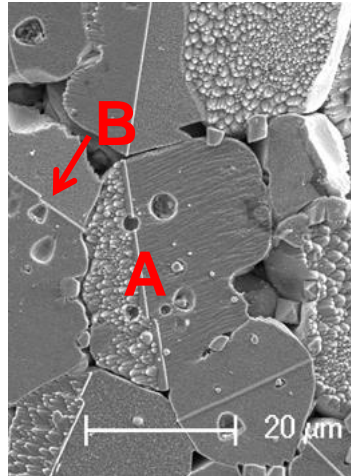


Abbildung 46: HREM-Aufnahme einer NSb_x-Probe mit 0,05 Mol% Sb₂O₃ in einer Salzsäurelösung geätzt

In der Zwillingskorngrenze soll etwa 1/3 bis 1,5 Atomlagen Sb vorhanden sein.^{53,148,149} In unserem Fall, bei den NSb_x-Proben, wahrscheinlich viel geringer, da bereits die Gesamtkonzentration an Sb₂O₃ sehr gering ist. Dies erklärt auch, wieso die Zwillingskorngrenzen keine DSB aufweisen (s. Abschnitt 4.1.2.2), im Gegensatz zur Literatur, wo genau das Gegenteil berichtet wird. Da soll die Durchbruchsspannung der Zwillingskorngrenzen sogar um 65 % höher sein als im Durchschnitt.⁵⁴ Selbst Matsuoka, der Erfinder der ZnO-Varistoren, hat schon früh festgestellt, dass global betrachtet ohne Sb₂O₃ die Nichtlinearität des gesamten Varistors um mehr als die Hälfte sinken kann.¹⁵ Auch die Elektrolumineszenzaufnahmen zeigen, dass entlang eines Strompfades die Zwillingskorngrenzen keine Elektrolumineszenz aufweisen (s. Abbildung 54c). Die Elektrolumineszenz in Varistoren im roten Lichtbereich (717 nm) wird auf Co²⁺ zurückgeführt.^{37,101,150,151} Hieraus lässt sich die Vermutung stellen, dass das Wachstum der Zwillingskorngrenzen zwar durch Sb₂O₃ getriggert wurde, jedoch diese einen so geringen Gehalt davon aufweisen, dass die Korngrenze so schmal ist, dass dort keine weiteren Additive, die wesentlich sind für das nichtlineare Varistorverhalten, segregieren können. Besonders Bi, als Hauptursache für das nichtlineare Verhalten von Varistoren, könnte mit seinem größeren Ionenradius als Sb nicht an die Zwillingskorngrenze segregieren. So könnte zwar Co dennoch vorhanden sein, aber durch das Fehlen von Bi kommt es erst zu keinerlei Elektrolumineszenzphänomenen, da keine hierfür notwendige ausgeprägte DSB vorhanden ist.

4.2.2 ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektroskopie ist gut geeignet, die Rolle von Defektzentren besser zu verstehen, da sie vor allem direkt Auskunft über die verschiedenen paramagnetischen Zustände von Leerstellen und paramagnetischen Metallionen gibt.

So wird aus Abbildung 27 ersichtlich, dass es sich bei dem Signal mit dem hyperfeinaufgespaltenen Sextett bei der Varistorprobe als auch bei der Mn-dotierten ZnO Probe um Mn^{2+} -Ionen handeln muss, die im ZnO Gitter substituiert vorliegen. Denn ansonsten existiert dieses Signal weder in reinem MnO noch in ZnO. Dies ist auch konsistent mit der Literatur^{127,152,153}. In derselben Abbildung ist bei der Varistorprobe als auch beim Co-dotiertem ZnO ein Signal im unteren Magnetfeldbereich zu sehen. Diese Art von Signal erinnert an eine Dyson Linie, welche charakteristisch für leitfähige Spezies ist.¹⁵⁴ Zuletzt wurde dieses Signal in ZnO-Varistoren den Leitungselektronen von Mn^{2+} -Ionen zugesprochen¹⁵⁵. Das nur mit Mn-dotierte ZnO zeigt jedoch kein solches Signal, jedoch das Co-dotierte ZnO. Daher kann Mn und seine Leitungselektronen als Ursprung dieses Signals ausgeschlossen werden. Das Signal wurde schon früher eindeutig Co^{2+} in Co-dotierten ZnO-Kristallen zugeordnet, aber nicht in Varistormaterial^{156,157}. Folglich kann Co als eigentliche Quelle des Signals im Varistormaterial betrachtet werden. Auch die Simulation der ESR-Spektren bestätigt die Existenz der Co- und Mn-Ionen in der Varistorprobe, die hauptsächlich im ZnO-Gitter inkorporiert vorliegen. Auch lässt sich aus den Daten bestätigen, dass Mn im zweifach positiv geladenen Zustand vorliegt (Mn^{2+}). Co liegt im selben Oxidationszustand vor, was schon vorher in der Literatur gezeigt wurde^{158,159}.

Dass das Mn im ZnO-Gitter substituiert vorliegt, kann nochmals mit den Ergebnissen der Photolumineszenzmessung bekräftigt werden. In nicht dotiertem ZnO wurde das Signal im grünen Lichtbereich Defekten zugeordnet^{133,160}. Diese können Sauerstoffleerstellen¹⁶¹, Zn-Leerstellen¹⁶² und Oberflächendefekte¹⁶³ sein. In Abbildung 30 nimmt dieses Signal nun mit zunehmender Dotierung ab, was impliziert, dass die Dotierelemente freie Stellen im ZnO Gitter besetzten und damit die Defekte und deren Signal abnehmen. Dies stimmt auch gut mit den elektrischen Messungen überein (s. Abbildung 29), wo die Mn dotierte ZnO-Probe einen höheren Widerstand als die reine ZnO-Probe aufweist. Dies rührt daher, dass bei der dotierten Probe weniger intrinsische Defekte zur Leitfähigkeit beitragen können.

Das Photolumineszenzsignal im ultravioletten Bereich bei 384 nm ist sowohl bei dotiertem als auch nicht dotiertem ZnO vorhanden. Dieses Signal kann Exzitonen zugeschrieben werden und entspricht dem nahen Bandkantenübergang^{160,164-167}.

4.2.3 Elektrische Eigenschaften

In Abschnitt 4.1.2.2 wurde der Einfluss der Sb_2O_3 -Konzentration auf die elektrische Charakteristik der Varistoren untersucht. Es wurde dabei gezeigt, dass mit abnehmender Sb_2O_3 -Konzentration die Korngröße zunimmt und die Anzahl der ZKG abnimmt. Gleichzeitig nimmt E_B und α ab. Durch die zunehmende Korngröße ergibt sich eine geringere Anzahl an KG zwischen Ober- und Unterseite des Varistors, die der Strom überwinden muss. Die zu überwindende Anzahl an KG lässt sich leicht schätzen, in dem die Probenhöhe durch die mittlere Korngröße geteilt wird. Aus diesem Wert lässt sich auch die durchschnittliche Durchbruchsspannung pro KG berechnen (U_B/KG). Diese Beziehung ist in Abbildung 47 für die unterschiedlichen Sb_2O_3 -Konzentrationen dargestellt. Aus dieser Beziehung ist ersichtlich, dass sich das geringere E_B mit zunehmender Sb_2O_3 -Konzentration nicht allein durch die Zunahme der Korngröße erklären lässt. Die elektronischen Eigenschaften der KG müssen sich auch qualitativ ändern. So steigt U_B/KG mit zunehmender Sb_2O_3 -Konzentration von anfänglich $\sim 2 \text{ V/KG}$ auf etwa $2,8 \text{ V/KG}$ bei $0,25 \text{ Mol\% Sb}_2\text{O}_3$. Danach scheint es sich bei diesem Wert zu stabilisieren. Auch die Zunahme von α mit steigender Sb_2O_3 -Konzentration gibt Hinweis darauf, dass sich die KG qualitativ ändert. Dies stimmt auch gut überein mit den Folgerungen aus Abschnitt 4.2.1, in dem diskutiert wurde, dass zwar Sb_2O_3 die ZKG-Bildung initiiert, jedoch eine zu geringe Menge an Sb_2O_3 nicht ausreicht, um diese dann auch elektrisch zu aktivieren. Dies wurde bekräftigt durch fehlende Elektrolumineszenz an solchen ZKG und auch die Ergebnisse aus den Vierletermessungen dieser ZKG, in denen sich herausstellte, dass diese keine Varistorcharakteristik aufwiesen. Folglich lässt sich schließen, dass eine gewisse Mindestkonzentration an Sb_2O_3 nötig ist, um die ZKG elektrisch zu aktivieren. Haskell et al.⁵⁴ konnten sogar zeigen, dass die ZKG bei kommerziellen Varistoren im Durchschnitt eine 65% höhere U_B/KG besitzen im Vergleich zu den restlichen KG.

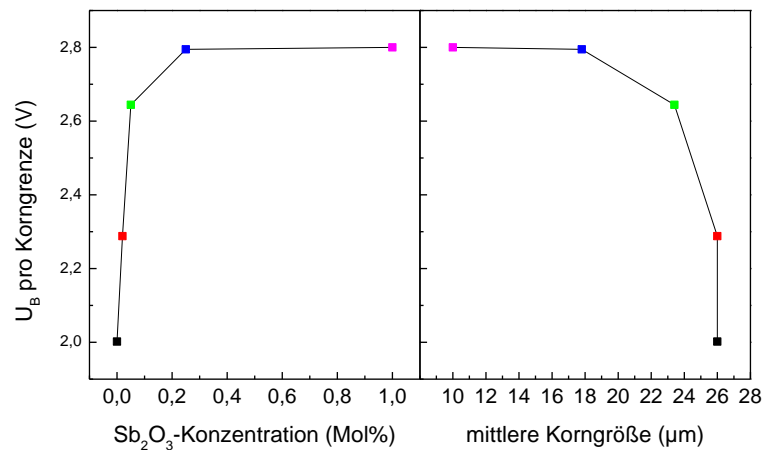


Abbildung 47: U_B/KG in Abhängigkeit der Sb_2O_3 -Konzentration bzw. der mittleren Korngröße. Punkte gleicher Farbe sind derselben Probe zuzuordnen.

Neben den besonderen ZKG stellte sich auch heraus, dass sich die anderen KG innerhalb einer Probe in ihrer elektrischen Charakteristik auch unterscheiden. Dies ergaben die Vierletermessungen einzelner Korngrenzen in Abschnitt 4.1.2.2. So liegt der Mittelwert von U_B/KG bei 2,34 V/KG mit einer Standardabweichung von 0,77 V/KG bei 48 gemessenen Korngrenzen. Die Verteilung der Durchbruchsspannungen ist in Abbildung 48 dargestellt und steht den Ergebnissen von Tao *et al.*⁴⁸ gegenüber, die auch 48 Korngrenzen gemessen haben. Die Verteilungen lassen sich nicht direkt vergleichen, da Tao *et al.* eine andere Komposition und Herstellungsverfahren genutzt hat. Dennoch zeigen beide eine ähnliche Form der Verteilung. Der Einfluss von Verteilungen bzw. Inhomogenität auf die makroskopische Charakteristik von Varistoren wurde bereits in Abschnitt 2.6.3 behandelt. Nan *et al.*⁹⁷ konnte durch Berechnungen zeigen, dass, je größer die Inhomogenität, ob durch eine breitere Verteilung einzelner Durchbruchsspannungen oder der Korngrößen, desto geringer die makroskopische Durchbruchsspannung und der Nichtlinearitätskoeffizient (s. Abbildung 11). Aus diesen Gründen spielt die Statistik eine große Rolle in der Charakteristik von Varistoren. In Folge dessen ist die Probengröße auch nicht zu vernachlässigen. Nimmt die Probengröße zu, können die Eigenschaften der einzelnen Korngrenzen bzw. andere Arten von Inhomogenitäten besser gemittelt werden und fallen nicht so sehr ins Gewicht. Bei kleineren Proben erhöht sich die Wahrscheinlichkeit von durchgängigen Perkolationspfaden niedrigen Widerstandes. So konnte in Abschnitt 4.1.5 anhand kommerzieller Proben gezeigt werden, dass unterhalb einer gewissen Probendimension der Leckstrom deutlich zunimmt und die Durchbruchsspannung abnimmt. Diese Grenze lag in diesem Fall bei einer Probenhöhe von

3 mm bei einem Probendurchmesser von 6 mm. Daraus lässt sich schätzen, dass bei einer mittleren Korngröße von $10\ \mu\text{m}$ die Anzahl an Korngrenzen, zwischen den beiden Elektroden des Varistors, 300 nicht unterschreiten sollte.

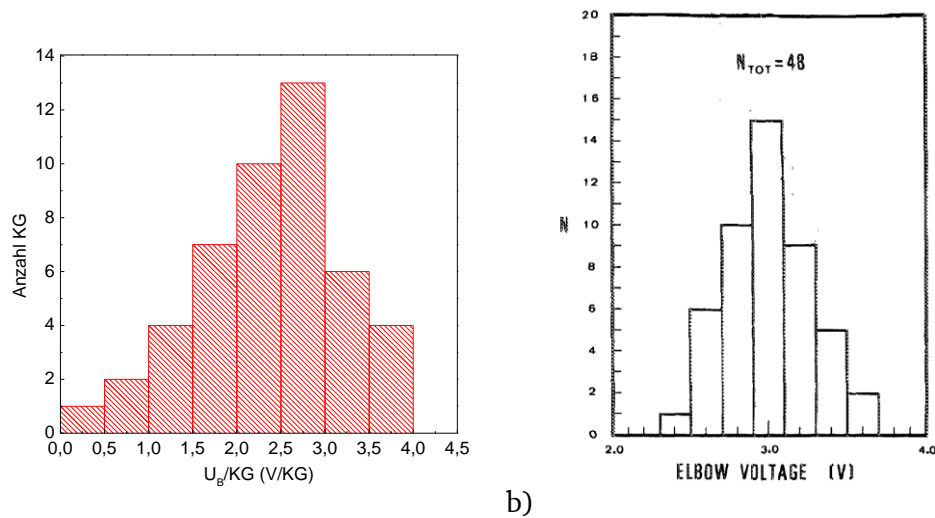


Abbildung 48: Verteilung der Durchbruchsspannungen einzelner Korngrenzen a) einer NSb_{0,25}-Probe und b) einer Probe von Tao et al.⁴⁸; Reprinted from Tao et al.⁴⁸ with permission of AIP Publishing

Was besonders auffällt ist, dass nahezu alle in 4.1.2.2 gemessenen KG asymmetrisches Verhalten aufweisen. Ähnliche Beobachtungen wurden in Abschnitt 2.4.1 beschrieben. Leach⁵⁰ zeigte, dass mehr als 90 % aller KG asymmetrisches Verhalten aufweisen. Die Höhe der Asymmetrie soll dabei von der Orientierung der KG zu den benachbarten Körnern abhängen. Durch die verschiedenen Orientierungen sollen an den KG unterschiedliche Stellen der Segregation für Additive ermöglicht werden. Dies würde auch die aufgestellte Theorie über die inaktiven ZKG aus Abschnitt 4.2.1 bestätigen, dass die niedrige Konzentration an Sb₂O₃ zwar ZKG initiieren kann, aber diese keine Segregationsstellen für weitere Additive bietet, die essentiell für die Bildung einer DSB sind. Durch die asymmetrischen KG sollte die Polarität der angelegten Spannung eine große Rolle für den mikroskopischen Verlauf des Stromes durch die Probe spielen. Dies bestätigen auch die Elektrolumineszenzaufnahmen in Abbildung 54, die für beide Polaritäten durchgeführt wurden. Hier sind Änderungen in den Strompfaden sichtbar. Näheres hierzu wird in Abschnitt 5.1.3 erläutert. Eine weitere Theorie könnten Eigenspannungen im Material sein, die piezoelektrische Ladungen an den Korngrenzen induzieren, die die Barrierenhöhe beeinflussen. Die Höhe der piezoelektrischen Ladung hängt dabei maßgeblich von der Orientierung der Körner zur Korngrenze und zum Spannungstensor

ab. Sind die benachbarten Körner zur KG unterschiedlich orientiert, ist die Konsequenz eine asymmetrische Beeinflussung der DSB durch die Piezoladungen. Im Zuge dieser Arbeit wurden Druckeigenspannungen mittels der Ramanspektroskopie geschätzt (s. Abschnitt 6.1.2.2). Es stellte sich heraus, dass Eigenspannungen inhomogen im Material verteilt sind und diese bis zu 1000 MPa reichen können. Dies würde die breite Verteilung an Durchbruchsspannungen und auch deren Asymmetrie erklären.

Der Einfluss von Na auf die elektrische Charakteristik von ZnO Varistoren wurde in Abschnitt 4.1.2.2 untersucht. Dabei wurden zwei verschiedene Sintertemperaturen miteinander verglichen. Die niedrigeren Durchbruchsspannungen der bei 1200 °C gesinterten Proben lassen sich auf die höhere Korngröße zurückführen. Dabei bewirkt die höhere Sinter Temperatur beschleunigtes Kornwachstum, da die Prozesse, die zur Kornvergrößerung führen, thermisch aktiviert sind.¹³⁷ Die Erniedrigung von α führt Peiteado *et al.*¹⁶⁸ auf die Inkorporation von Na in die bismutreiche Phase zurück. Neben einer Erniedrigung der Viskosität während des Flüssigphasensinterns, die zu einer höheren Korngröße führen soll, wird die Leitfähigkeit des Bismutnetzwerks durch Na erhöht. Dies führt zu einem höheren Leckstrom, was besonders bei 1000 ppm Na deutlich wird und folglich auch zu einer Abnahme von α (s. Abbildung 38b). Kutty *et al.*¹⁶⁹ kamen zu ähnlichen Ergebnissen. Sie stellten ebenso ein Maximum für α bei etwa 250 ppm Na fest, was auch in dieser Arbeit beobachtet wurde (s. Abbildung 38).

4.2.4 Temperaturbehandlung

Bei allen Proben hat sich die Temperaturbehandlung nach der mechanischen Probenbearbeitung positiv auf die I-U-Charakteristik ausgewirkt. Die Durchbruchsspannungen und die α -Werte stiegen, während der Leckstrom abnahm. Dies lässt annehmen, dass durch die Temperaturbehandlung mehr Korngrenzen aktiviert worden sind, was die Erhöhung der Durchbruchsspannung erklärt (s. Abschnitt 2.5.2). Dies bedeutet, dass mehr DSBs zu überwinden sind im Gegensatz zu vorher. Der geringere Leckstrom ist wahrscheinlich dadurch bedingt, dass nun weniger leitfähige Parallelpfade zur Verfügung stehen. Ein weiterer Grund könnten mechanische Spannungen im Material sein, die durch die Temperaturbehandlung abnehmen. Denn bedingt durch die mechanische Probenbearbeitung können Eigenspannungen im Material induziert werden. Diese können dieselben Effekte auf die Barrierenhöhen haben, wie eine extern angelegte mechanische Spannung (s. Abschnitt 2.6.3).

Ist die Temperatur der Wärmebehandlung zu hoch, kommt es zu einer Verschlechterung der Varistoreigenschaften. Die Ursache kann bei den volatilen Substanzen liegen, die bei höheren

Temperaturen aus dem Varistor entweichen und dadurch die Charakteristik ändern. In diesem Zusammenhang sei zu erwähnen, dass Takemura *et al.*⁸⁰ eine Erniedrigung des Nichtlinearitätskoeffizienten mit einer Temperaturbehandlung bei 600 °C beobachtete und führte dies auf eine Phasenumwandlung von β - zu γ -Bi₂O₃, die mit einer Volumenänderung einhergeht, zurück. Auch stellte er durch die Umwandlung eine Erniedrigung der Barrierenhöhe von 0,66 eV auf 0,56 eV fest. Dies wiederum würde für eine spannungsinduzierte Erniedrigung der Barrierenhöhen sprechen, diesmal bedingt durch die Phasenumwandlung. Aus diesem Grund sollte für jedes System die optimale Temperatur für die Nachbehandlung bestimmt werden, denn diese hängt stark von der Zusammensetzung und der jeweiligen mechanischen Beanspruchung der Proben ab. So schwanken auch die optimalen Anlasstemperaturen bei den hier verwendeten Probensorten zwischen 400 °C und 600 °C (vgl. Abschnitt 4.1.1.2 und 4.1.4.2).

5 Einfluss von Poren und Schadensbilder

In diesem Kapitel wird der kaum bekannte Einfluss von Poren auf die Varistorcharakteristik untersucht sowie ein Bezug zu Schadensmechanismen in Varistoren hergestellt. Dafür wurden Proben mit künstlich eingebauten Poren hergestellt und mittels Thermographie- und Elektrolumineszenzaufnahmen der Einfluss dieser Poren auf den Stromverlauf hin untersucht. Des Weiteren wurden Schadensbilder nach Impulsbelastungen aufgenommen. Dadurch konnte ein Bezug zwischen dem Einfluss von Poren auf das Impulsaufnahmevermögen diskutiert werden.

5.1 Ergebnisse

5.1.1 Mikrostruktur von Proben mit Poren

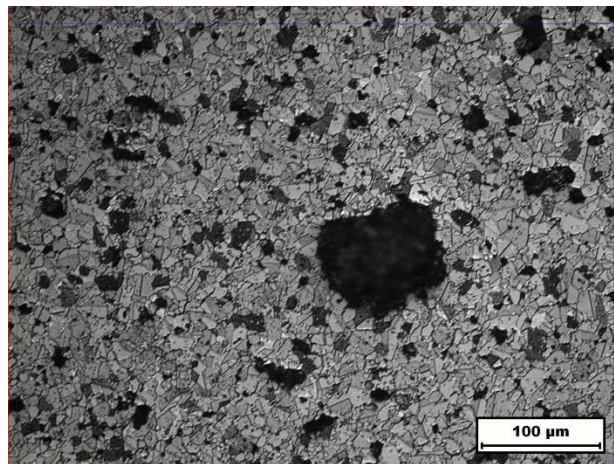


Abbildung 49: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Pore im Querschnitt eines kommerziellen Varistors

Es wurde mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen festgestellt, dass die benutzten kommerziellen Hochspannungsvaristoren Poren in der Größenordnung von $100\text{ }\mu\text{m}$ aufwiesen (s. Abbildung 49). Um auszuschließen, dass diese Poren aufgrund des Schleif- und Polierprozesses der Oberfläche zustande gekommen sind, wurde die Probe zusätzlich mittels Computertomographie untersucht. Dabei entstand ein dreidimensionales Computermodell der Probe, wie in Abbildung 50 zu sehen ist. Im Computerprogramm war es so möglich schichtweise durch die Probe zu fahren. Dadurch stellte sich heraus, dass diese Art von Poren auch im Volumen vorkommt und teilweise bis zu $200\text{ }\mu\text{m}$ im Durchmesser groß sein kann.

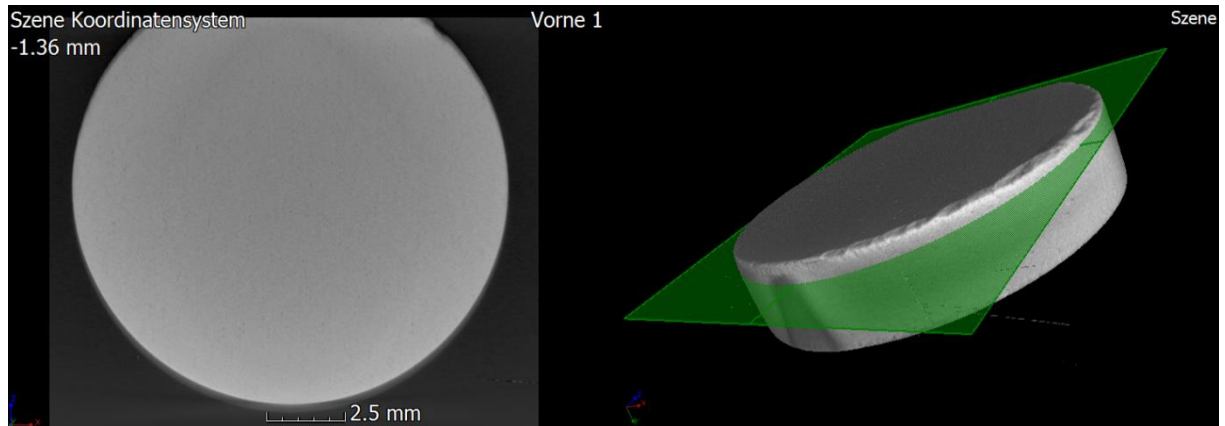


Abbildung 50: Computertomographieaufnahme einer kommerziellen Varistorprobe

Der Einfluss von Poren auf die Charakteristik von Varistoren wurde an Proben der Komposition NSb_x mit 0,05 Mol% Sb_2O_3 untersucht. Dafür wurden diese über das Schlickergussverfahren hergestellt und mit künstlichen Defekten versehen (s. Abschnitt 3.1.2.2). In Abbildung 51 sind HREM-Aufnahmen der polierten und geätzten Probenoberflächen zu sehen. Die mittlere Korngröße der Proben beträgt $20,4 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$. Die Durchmesser der entstandenen Poren sind sehr einheitlich und betragen etwa $95 \mu\text{m}$. Auch liegen die Poren statistisch verteilt vor.

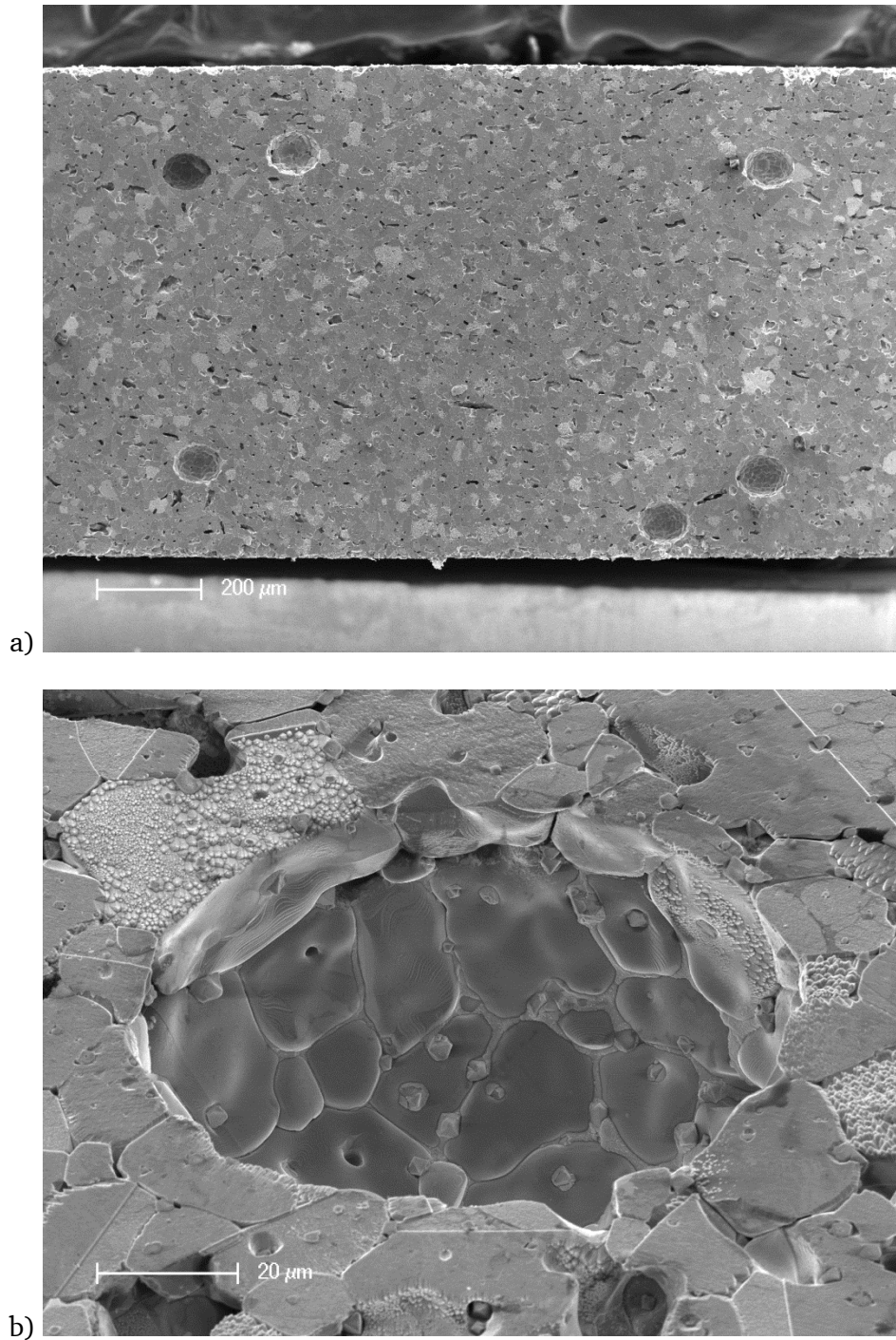


Abbildung 51: HREM-Aufnahme des polierten und geätzten Querschnitts der Proben mit Poren;
a) Draufsicht und b) 30 ° gekippt.

Das Durchbruchfeld variierte im AC-Betrieb zwischen 960 V/cm und 1240 V/cm und der α -Wert zwischen 10 und 25. Da beim Schlickerguss die makroskopische elektrische Charakteristik sich zu sehr von Probe zu Probe unterschied, werden hier keine quantitativen Vergleiche gezogen. Es soll jedoch qualitativ gezeigt werden, wie sich der Einfluss der Poren auf den Stromverlauf auswirkt.

5.1.2 Thermographie von Proben mit Poren

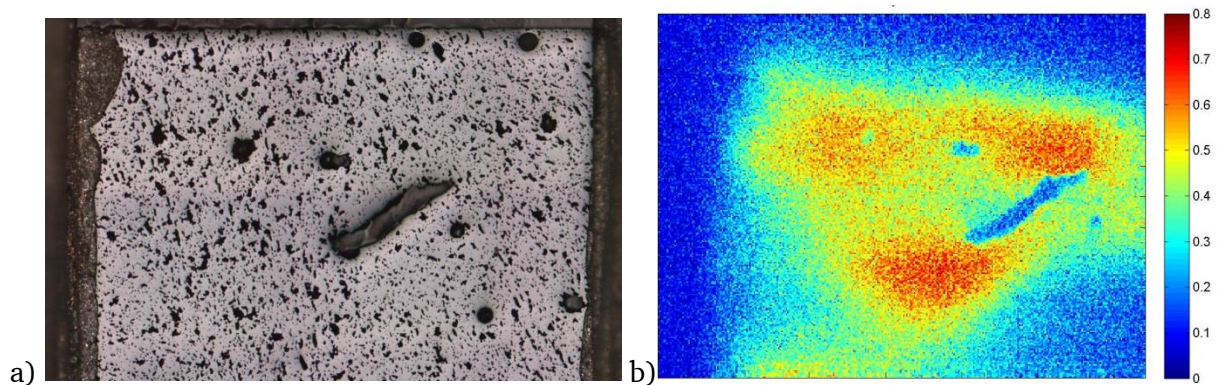


Abbildung 52: a) Lichtmikroskopische Aufnahme einer porösen Probe der Komposition NSb_x b) und die dazugehörige Thermographieaufnahme

Anhand der Thermographie sollten die Bereiche, durch die der Strom fließt, erkennbar gemacht werden. In Abbildung 52a ist die lichtmikroskopische Aufnahme der $3 \times 3 \times 0,08 \text{ mm}^3$ großen Probe zu sehen. Rechts und links der Probe wurden entlang der Kanten Elektroden aufgebracht, über die ein Strom im Durchbruchsbereich angelegt wurde. Während der Strom durch die Probe floss, wurde die Thermographieaufnahme durchgeführt (s. Abbildung 52b). Die Skala auf der rechten Seite zeigt das Temperatursignal in relativen Einheiten. Mitten in der Probe befindet sich eine längliche Pore, die durch die Probendicke durchgängig ist. Diese scheint rechts und links von sich aus einen Schatten zu werfen. Jedoch kommt es an den Flanken der Pore dicht oberhalb und unterhalb zu großer Wärmeentwicklung.

5.1.3 Elektrolumineszenz von Proben mit Poren

Da die Thermographie nur die Wärmeentwicklung im Varistor widerspiegelt, sind die lateralen Informationen über den Stromfluss, aufgrund von Wärmeübertragung, ungenau. Daher wurden zusätzlich Elektrolumineszenzaufnahmen durchgeführt, um präzisere Aussagen über die Stromverteilung in der Probe treffen zu können.

Zur besseren Übersicht wurden die Elektrolumineszenzaufnahmen mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen der identischen Stelle übereinander gelagert. In Abbildung 53 sind die Bilder im Einzelnen nochmal dargestellt, inklusive der Thermographieaufnahme der entsprechenden Stelle. Zu sehen ist, dass links von der großen Pore ein Schatten mit nahezu keinem Stromfluss vorliegt. Oberhalb und unterhalb der Pore ist sowohl auf der

Elektrolumineszenz- als auch auf der Thermographieaufnahme zu erkennen, dass es zu höheren Stromkonzentrationen kommt. Die Signale aus beiden Messmethoden stimmen somit gut überein.

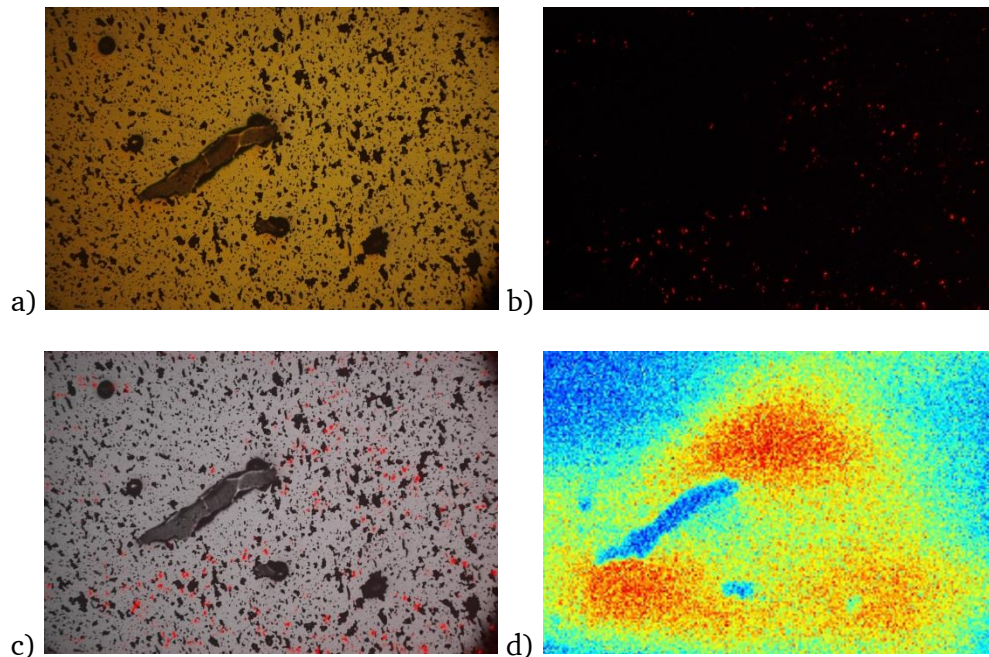


Abbildung 53: a) Lichtmikroskopische Aufnahme, b) Elektrolumineszenzaufnahme, c) übereinander gelagertes Bild von a und b, und d) Thermographieaufnahme der stromdurchflossenen porösen Probe

Im Nachfolgenden (s. Abbildung 54) sind Elektrolumineszenzaufnahmen von 1 mm dicken Proben zu sehen. Diesmal beträgt der Abstand zwischen den Elektroden $500\ \mu\text{m}$. In der ersten Abbildung (a) ist zu sehen, dass sich außer den runden Poren auch größere Poren undefinierter Form ausgebildet haben. Es lässt sich feststellen, dass die Strompfade entlang von Bereichen verlaufen, die ungestört sind, d.h. wo keine Poren im Weg sind, aber auch vor und nach Poren verlaufen können. Die große Pore in der Mitte jedoch, scheint einen großen Bereich abzudecken, an dem kein Strom zu fließen scheint. Ähnlich sieht es aus mit der Probe in Abbildung (b). Hier sind zwei identisch große Poren zu sehen. An der oberen Pore fließt der Strom oberhalb und unterhalb entlang, während es an der unteren Pore auch rechts und links davon, in Richtung der angelegten Spannung, fließt.

Auffällig ist, dass die Elektrolumineszenz nicht an Zwillingskorngrenzen erscheint. Dafür ist ein Abschnitt eines Strompfades in Bild c) vergrößert dargestellt. Hier muss beachtet werden, dass der Abschnitt um 90° gedreht wurde und somit der Strompfad von oben nach unten verläuft. Da hier ein isolierter Strompfad zu sehen ist, muss der Strom über die

Zwillingskorngrenzen fließen, die auf dem Weg liegen. Dennoch ist dort kein Elektrolumineszenzleuchten vernehmbar.

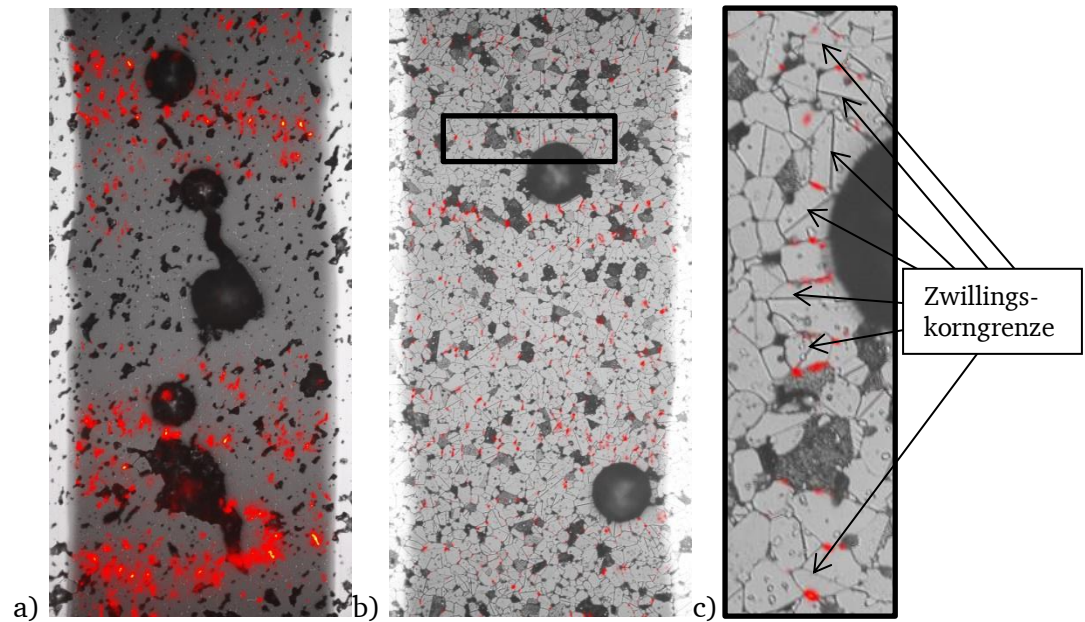


Abbildung 54: Elektrolumineszenzaufnahmen poröser Proben; a) ungeätzt, b) geätzt und c) Nahansicht eines Strompfades aus b) um 90 ° gedreht.

Als Letztes wurde der Einfluss der Spannungspolarität auf die Strompfade untersucht. Dafür wurden Elektrolumineszenzaufnahmen derselben Probe einmal mit 10 mA und einmal mit -10 mA aufgenommen (s. Abbildung 55). Es ist deutlich zu erkennen, dass sich einige Strompfade unterscheiden. Besonders im Bereich der Pore führt die Umkehrung der Polarität zu deutlichen Unterschieden. Während im ersten Bild a) links von der Pore ein Strompfad zu sehen ist und rechts kaum, ist das Verhalten in Bild b) genau umgekehrt. Es muss erwähnt werden, dass es sich hier um eine 1 mm dicke Probe handelt. Daher kann es sein, dass auch Pfade unterhalb der Oberfläche verlaufen, auch wenn die Elektroden auf der Oberfläche platziert sind. So ist es möglich, dass der Strom von einer Seite oberflächlich bis zur Pore fließt, diese dann unterhalb bis zur anderen Elektrode umgeht.

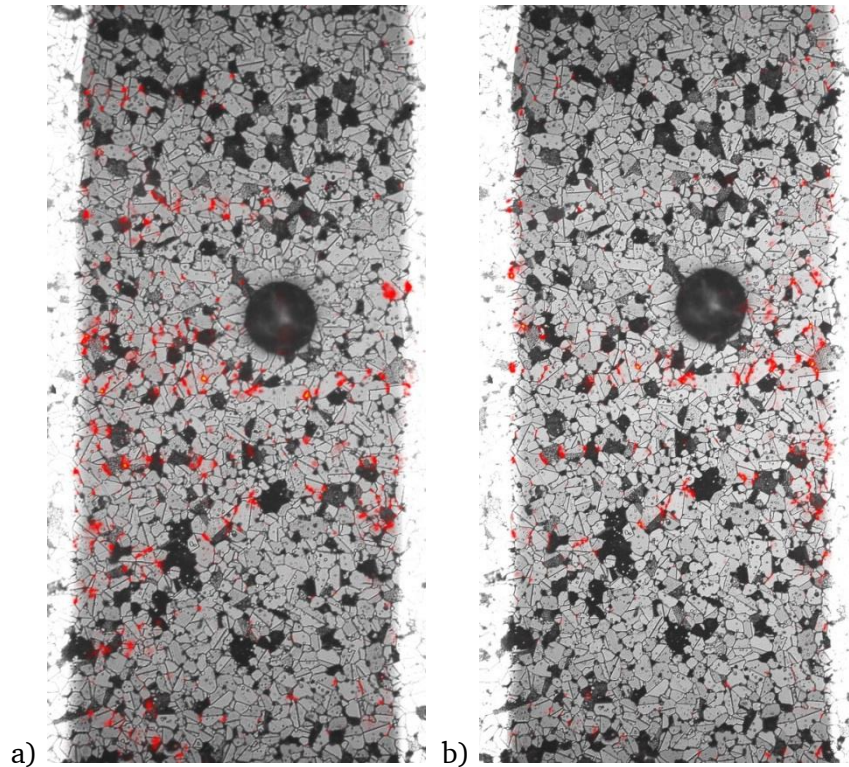


Abbildung 55: Elektrolumineszenzaufnahmen von einer Probe die mit a) 10 mA und b) -10 mA DC Strom belastet wurde

5.1.4 Schadensbilder bei Impulsbelastung

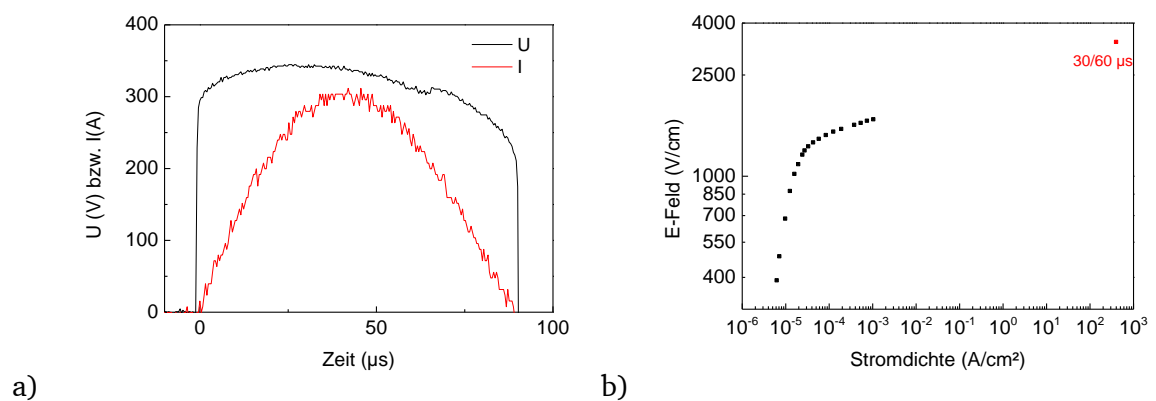


Abbildung 56: a) Impulsform „30/60 μs “ und b) Messpunkt auf der j-E-Kennlinie

Als Beispiel ist der Verlauf eines Impulses in Abbildung 56a aufgetragen. Es handelt sich hierbei um einen sogenannten 30/60 μs Impuls. Der Strom steigt dabei innerhalb von $\sim 30 \mu\text{s}$ zum Scheitel des Impulses und fällt innerhalb von 60 μs wieder auf null zurück. In der j-E-

Kennlinie befindet sich dieser Punkt weit im nichtlinearen Bereich bzw. schon im Hochstrombereich (s. Abbildung 56b). Die Proben wurden sukzessiv mit höheren Impulsen belastet, bis diese degradiert waren, was sich dadurch äußerte, dass der Widerstand deutlich abnahm. Im Mittel waren etwa 5 Impulse nötig, angefangen bei ~ 4000 V/cm und 300 A/cm² bis hin zu ~ 7500 V/cm und 800 A/cm².

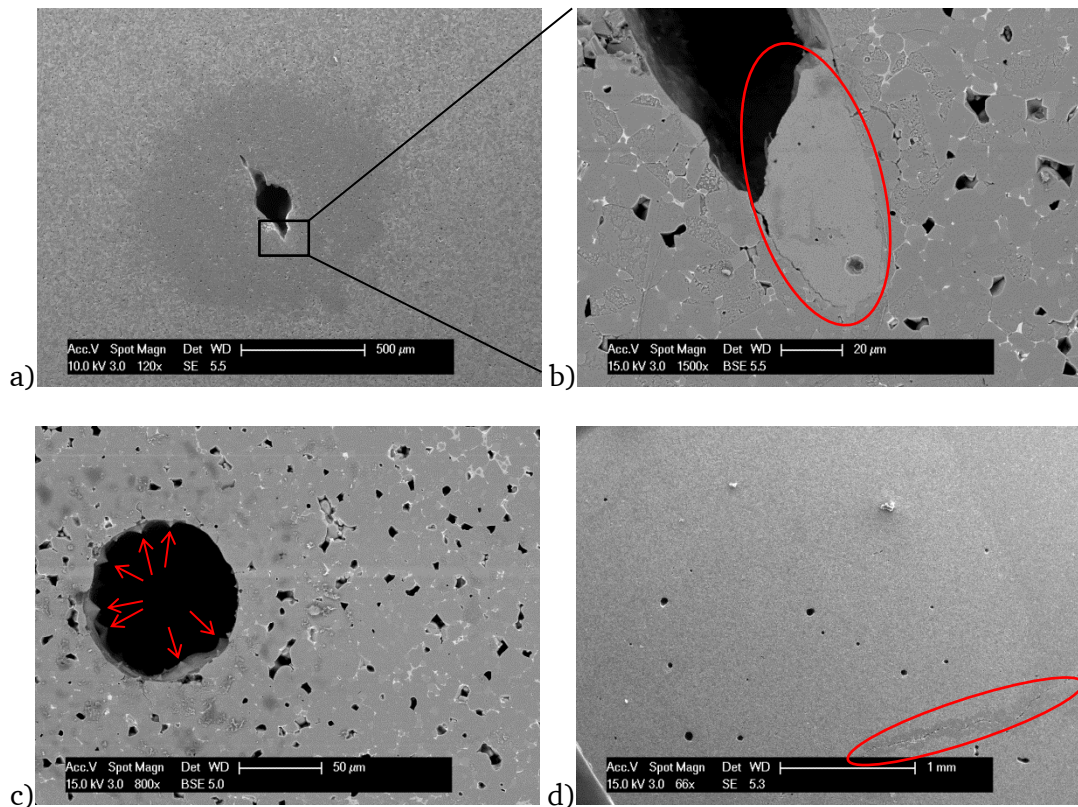


Abbildung 57: HREM-Aufnahme polierter und geätzter Oberflächen der mittels Impulsbelastung zerstörten Proben der Komposition M

Einige Schadensbilder sind in Abbildung 57 und Abbildung 58 zu sehen. Die Aufnahmen in Abbildung 57 stammen von wenigen Mikrometern unterhalb der Elektroden. In Bild a) ist ein Hohlraum zu sehen, um das sich kreisrund die Mikrostruktur verändert hat. Sichtbar wird es durch den geringeren Kontrast zwischen einzelnen benachbarten Körnern in diesem Bereich. In Bild b) ist das untere Ende des Hohlraums von a) nochmal vergrößert dargestellt. Hier fällt auf, dass sich in dem Hohlraum noch Material befindet (rot eingekreist), das homogen und ohne erkennbare Korngrenzen zu sein scheint. Dieses Stück ist auch im Gegensatz zu den umliegenden Körnern deutlich größer. In Bild d) sind weitere „Kanäle“ zu sehen. Einer davon ist in c) vergrößert dargestellt. An der inneren Oberfläche des Kanals sind kleine spitze Hügel

sichtbar, die mit Pfeilen markiert sind. Zu beachten ist, dass die Nahaufnahmen hier jeweils im BSE-Modus aufgenommen wurden, um einen besseren Kontrast der Mikrostruktur zu erreichen. In Bild d) befindet sich neben den Kanälen auch ein Riss am unteren rechten Ende des Bildes (rot eingekreist). Dieser ist auch umgeben von einer gestörten Mikrostruktur.

Um genauere Aussagen zu treffen, wurde nochmals $300\text{ }\mu\text{m}$ Material von der Oberfläche weggeschliffen und erneut mittels HREM untersucht (s. Abbildung 58). Diesmal wurden auch EBSD-Aufnahmen und EDX-Analysen vom gestörten Bereich durchgeführt. Der Bereich der jeweiligen EBSD-Aufnahme ist mit einem schwarzen Rahmen im HREM-Bild eingezeichnet. In Bild a) ist immer noch die hügelige innere Oberfläche des Kanals zu sehen. Auf der Oberfläche um den Kanal zeichnet sich ein dunkler Bereich aus. Dieser zeigt auf der EBSD-Aufnahme keine Kristallinität. Dasselbe Verhalten weist die Probe mit dem Riss auch auf. Der dunkle Bereich um den Riss gab kein EBSD-Signal.

EDX-Analysen von den dunklen Bereichen ergaben Kohlenstoffanteile von $\sim 43\text{ Atom\%}$ und Zinkanteile von $\sim 44\text{ Atom\%}$. Hier wird nochmals darauf hingewiesen, dass die Impulsbelastung in Silikonöl stattgefunden hat, um elektrische Überschlüge entlang der Luft zu vermeiden.

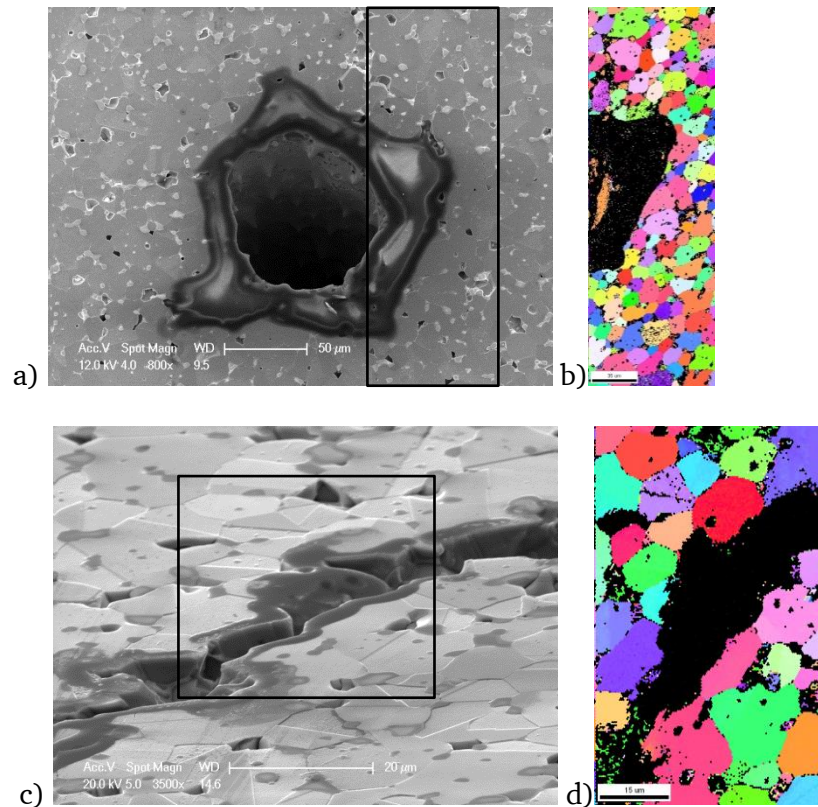


Abbildung 58: HREM- und EBSD-Aufnahmen nach Impulsbelastung, 300 μm unterhalb der Probenoberfläche; Abschnitt der EBSD-Messung ist jeweils links davon im HREM-Bild eingezeichnet

Viele Proben bei denen die Anfangsbelastung zu hoch gewählt wurde, sind direkt mechanisch auseinander gebrochen. Das Bruchverhalten der Proben war recht ähnlich und äußerte sich durch symmetrisches auseinander Brechen in entweder drei oder vier in etwa gleich große Teile, wie in Abbildung 59 zu sehen ist. Bei großen kommerziellen Varistoren wurde beobachtet, dass sie durch wiederholte Belastung mit vier Zyklen AC und einem Energieeintrag von 300 J/cm^3 kurz vor der Versagensgrenze noch funktionstüchtig sind, jedoch im Material viele Risse vorweisen (s. Abbildung 59b). Diese können, wie in Bild c) zu sehen ist, vorzugsweise entlang von Poren oder Kanälen verlaufen. Wird die Impulsbelastung fortgesetzt, versagen auch diese mechanisch oder elektrisch.

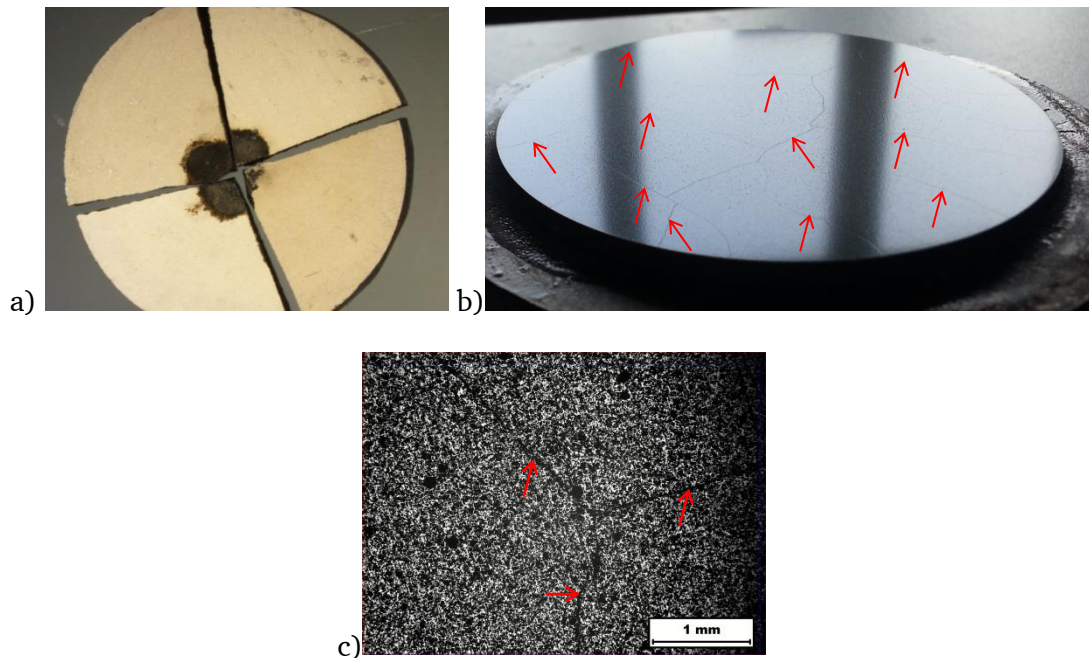


Abbildung 59: a) Durch Impulsbelastung mechanisch gebrochene Varistorprobe mit einem ursprünglichen Durchmesser von 10 mm; b) Querschnitt eines 7 cm im Durchmesser großen kommerziellen Hochspannungsvaristors mit Rissen nach Impulsbelastung und c) eine lichtmikroskopische Nahaufnahme davon

5.2 Diskussion

Da in kommerziellen Varistoren als Ausgangsmaterial das Pulver meist in Form von Granulaten mit hohem Polymeranteil benutzt wird¹³, kann es später beim Sinterprozess zu Porenbildung kommen. Dabei verbrennt das Polymer und kann Hohlräume in der Größenordnung von $100\ \mu\text{m}$ zurück lassen, die beim weiteren Sintervorgang nicht mehr entweichen können (s. Abbildung 49). Dieses Phänomen wurde hier nachgestellt, in dem mittels sphärischen Polymerpartikeln solche Poren künstlich erzeugt wurden (s. Abschnitt 3.1.2.2 und 5). Die Auswirkung im Hochstrombereich, d.h. bei kurzen und hohen Stromimpulsen, ist vorhersehbar, da hier die größte Gefahr darin besteht, dass die Probe mechanisch versagt^{13,120}, wie bereits in Abschnitt 2.8.2 erklärt und in Abschnitt 5.1.4 zu sehen ist. Denn bei Keramiken können bei mechanischer Beanspruchung Fehler im Material, wie z.B. Poren oder Risse zu einem vorzeitigen Versagen führen. Dabei hängt die Festigkeit im Wesentlichen von der Bruchzähigkeit des Materials, der Probengeometrie und der Länge des kritischsten Fehlers c_{krit} ab.¹⁷⁰ Im Varistor erhält man bei einem Hochstromimpuls die größten Zugspannungen in der Mitte des Varistors. Befindet sich dort eine Pore, kommt es an deren Flanken senkrecht zur Zugspannungsrichtung zu Spannungsüberhöhungen, die einen Riss

initiiieren können, der schließlich zum Bruch der Probe führt. Die mechanischen Eigenschaften von Varistoren wurden bereits ausführlich von Lengauer *et al.* und Danzer *et al.*^{171,172} untersucht. Aufgrund der hohen Porosität der kommerziellen Varistoren, bedingt durch den Herstellungsprozess, haben sie relativ geringe mittlere Festigkeiten von 101 MPa¹⁷² gemessen. Die Werte streuen jedoch extrem stark, da die Größe und Verteilung der Poren im Material statistisch sind. Auch die Bruchzähigkeit K_{Ic} liegt in einem niedrigen Bereich von $(1,3 \pm 0,1) \text{ MPa m}^{1/2}$.¹⁷² Um die Varistoren gegen mechanisches Versagen zu stabilisieren, muss demnach bereits bei der Herstellung darauf geachtet werden, dass möglichst wenige Poren entstehen, denn an jeder Pore im Spannungsbereich entstehen Spannungsüberhöhungen, an denen sich der Riss bevorzugt ausbreiten kann (s. Abbildung 59c). Aber auch die Größe der Poren muss reduziert werden, da die Festigkeit mit der Größe der kritischen Defekte, nach folgender Abhängigkeit $\sigma_B \sim c_{krit}^{-1/2}$, abnimmt.¹⁷⁰ So wäre eine Möglichkeit, beim Herstellungsprozess die Größe des Granulates zu reduzieren, bzw. mittels Siebtechniken zu verhindern, dass zu große Granulate passieren, die dann größere Poren verursachen könnten. Auch ein geringerer Gehalt polymerer Additive bei der Herstellung oder gar ein kompletter Verzicht, wie bei der Herstellung der „porenlosen“ Proben in dieser Arbeit, könnten Abhilfe schaffen.

Die Wirkung von Poren im Durchbruchsbereich und im nichtlinearen Bereich der I-U-Kennlinie ist weniger bekannt. Daher wurden die Thermographie- und Elektrolumineszenzaufnahmen stromdurchflossener poröser Proben durchgeführt (s. Abschnitt 5.1.2 und 5.1.3). Die Thermographieaufnahmen lassen darauf schließen, dass große Poren einen „Stromschatten“ entlang der Feldrichtung werfen (s. Abbildung 52). Als Konsequenz konzentriert sich der Strom an anderer Stelle, in diesem Fall besonders an den Flanken der Poren. Da die Thermographie nur das Wärmesignal misst, ist zwar der genaue Stromverlauf nicht direkt zu sehen, jedoch indirekt die Wärmeentwicklung die diese verursacht. Und gerade die Wärmeentwicklung, kann zu Degradationserscheinungen oder gar zum Totalausfall des Varistors führen, wie in Abschnitt 2.8 beschrieben. Hier sei besonders die Schmelzpfadbildung als Versagensart erwähnt, bei der es durch lokalisierte Strompfade zu erhöhten Temperaturen kommt. Die erhöhte Temperatur senkt lokal den Widerstand, wodurch sich dort mehr Strom konzentriert, was wiederum zu einer noch höheren Temperatur führt. Dieser lawinenartige Prozess führt dann zum Aufschmelzen oder auch Verdampfen dieser Bereiche.^{118,119,173} Diese Schadensbilder sind in Abschnitt 5.1.4 dargestellt und beschrieben. Ein Schmelzkanal, der durch Impulsbelastung entstanden ist, ist besonders gut in Abbildung 57c oder Abbildung 58a zu erkennen. Dabei sei auf die relativ glatte innere

Oberfläche hingewiesen, die sich durch spitze regelmäßige Hügel auszeichnet, was gegen eine Porenoberfläche spricht, wie beispielsweise in Abbildung 49 zu sehen ist. Dieser Unterschied wurde bereits von Eda¹¹⁸ gezeigt. Auch berechnete er, dass die lokale Temperatur etwa 800 °C erreichen musste, um die intergranulare Phase zum Schmelzen zu bringen, was nochmals zu einem geringeren Widerstand führt und zu einer noch höheren lokalen Stromdichte, die dann zu einer weiteren Temperatursteigerung führen soll, die zum Verdampfen von Material ausreicht. Ein weiterer Beweis für solch hohe Temperaturen liefert Abbildung 57a und b. Betrachtet man dort die Aufnahme des Kanals, ist ein Bereich zu sehen, der keinerlei Korngrenzen aufweist und es scheint, als ob der Bereich zu einem größeren Block verschmolzen wäre. Abbildung 58 zeigt zusätzlich EBSD Aufnahmen der Umgebung des gestörten Bereichs. Hier konnte keine Kristallinität mittels EBSD festgestellt werden. EDX-Analysen lieferten schließlich die Antwort zum gestörten Bereich. Da diese Impulsmessungen in Silikonöl stattfanden, war hier die Temperatur hoch genug, um eine Reaktion zwischen ZnO und dem Kohlenstoff des Öls in Gang zu setzen. So beträgt der Kohlenstoffanteil ~43 Atom% und der Zinkanteil ~44 Atom%.

Die Elektrolumineszenzaufnahmen zeigen ein ähnliches Bild wie die Thermographieaufnahmen (s. Abbildung 54), jedoch sind die Strompfade bei Ersterem deutlich genauer aufgelöst. Dadurch lässt sich exakt feststellen, von welchem Korn der Strom über welche KG in das nächste Korn fließt. Nachteilig ist jedoch, dass die Information nur aus der obersten Schicht der Körner stammt, da es sich bei der Elektrolumineszenz um ein optisches Signal handelt. Daher wurden die Elektroden auf der Oberfläche angebracht, um möglichst zu vermeiden, dass der Strom durch das Probenvolumen fließt. Das dreidimensionale Phänomen wird dadurch annähernd auf zwei Dimensionen reduziert. Abbildung 54a zeigt deutlich, dass die Porengröße einen Einfluss auf den Stromfluss hat. Während die große Pore (~350 µm) in der Mitte der Probe einen „Stromschatten“ wirft, kann vor und hinter den kleineren Poren (~100 µm) Strom fließen. Was jedoch auffällt ist, dass bei genauerem Betrachten auch die kleinen Poren einen Schatten werfen. Dazu sollte Abbildung 54a und Abbildung 55a verglichen werden. In beiden Fällen war die Polarität der angelegten Spannung gleich und in beiden Fällen werden die kleinen Poren einseitig einen Schatten, während auf der anderen Seite der Strom bis ganz dicht an die Pore reicht. Wird die Polarität umgekehrt, so ändert sich auch dieses Verhalten und der Schatten befindet sich auf der anderen Seite (s. Abbildung 55b). Zur besseren Veranschaulichung wurden die Beobachtungen in Abbildung 60 skizziert dargestellt. Der Strom fließt bis zum Hindernis gradlinig bis es auf diesen trifft und seinen Verlauf ändert. Das impliziert, dass der Strom bis

zum Auftreffen auf das Hindernis nicht den elektrischen Endwiderstand des Pfades kennt. Dieser stellt sich demnach dynamisch ein. Denn erst wenn der Strom fließt, können die DSB nach und nach von einer Elektrode ausgehend zur anderen geschaltet werden. Das heißt am Anfang wird nach jedem Schalten einer DSB neu entschieden, welcher Weg nun den geringsten Widerstand hat. Diese Theorie wird durch die Beobachtungen von Wang *et al.*¹⁰⁰ bestätigt, dass besonders große Körner an den Elektroden kritisch sind, da diese einen geringen Widerstand aufweisen und dadurch direkt von der Elektrode einen großen Strom sammeln und als Ausgangspunkt für einen Strompfad dienen.

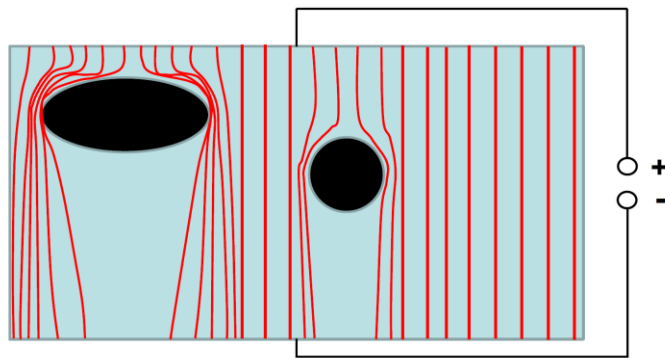


Abbildung 60: Skizze des Stromverlaufes im Falle von Poren

Aber in beiden Fällen, ob kleine oder große Pore, ist eine erhöhte Stromdichte an den Flanken der Poren festzustellen. So stellen Poren nicht nur im Hochstrombereich bei kurzen Impulsen eine Gefahr durch mechanische Instabilität dar, sondern können auch im nichtlinearen Bereich der I-U-Kennlinie zur Ausbildung von kritischen Strompfaden wesentlich beitragen, die zum Versagen des Varistors führen.

Mit welchem Schadensmechanismus wann zu rechnen ist, lässt sich durch Impulsmessungen mit verschiedener Stromdichte und Impulsdauer feststellen. Eda¹¹⁸ hat dies für eine bestimmte Probengeometrie durchgeführt (s. Abbildung 61). Es kann auch eine Mischung von mechanischem Versagen und Schmelzpfadbildung existieren. Abbildung 59b und c zeigt solch einen Fall. In der Probe sind sowohl Risse als auch Schmelzkanäle zu sehen. Die Ursache könnten thermomechanische Spannungen zwischen den heißen Schmelzkanälen und der weniger stromdurchflossenen Umgebung sein. Diese führen zu Rissinitiation, die bevorzugt von Poren oder den Schmelzpfaden ausgehen oder entlang dieser wachsen.

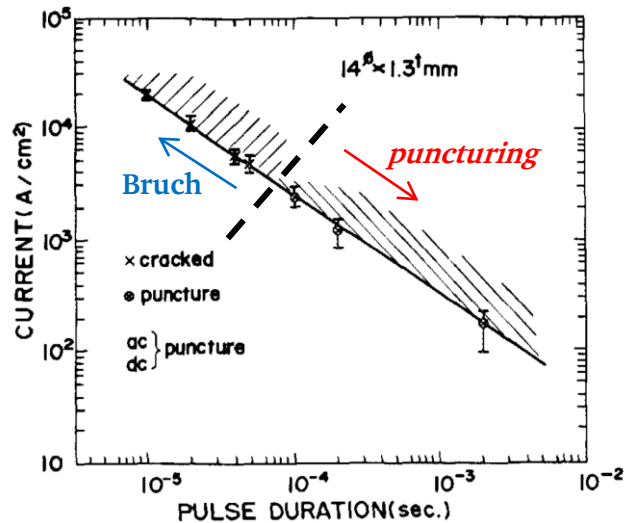


Abbildung 61: Versagensart in Abhängigkeit der Stromdichte und Impulsdauer nach Eda¹¹⁸; Reprinted from K. Eda¹¹⁸ with permission of AIP Publishing

Was hier nicht berücksichtigt wurde sind Degradationserscheinungen, die nicht zum Totalausfall führen, wie in Abschnitt 2.8.1 erklärt. Diese hängen jedoch stark von der Zusammensetzung der Probe ab, während der hier untersuchte Einfluss der Porosität allgemein auf alle Varistoren anwendbar ist. Dennoch sei erwähnt, dass Poren durch den Effekt der Erzeugung von Strompfaden an deren Flanken die Degradation beispielsweise durch Elektromigration beschleunigen können. Denn die höheren lokalen Stromdichten und die dadurch höhere Temperatur in den Strompfaden sind Grundvoraussetzung für Degradationserscheinungen (s. Abschnitt 2.8.1).

6 Druckabhängigkeit

In diesem Kapitel werden die druckabhängigen Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Die Druckabhängigkeit bezieht sich dabei primär auf den Einfluss uniaxialer mechanischer Spannungen auf die elektrische Charakteristik der Varistorproben. Es hat sich herausgestellt, dass der elektrische Widerstand von Varistoren sehr sensibel auf mechanische Spannungen reagiert. In bisherigen Arbeiten wurde es als Nachteil in Bezug auf die Anwendung als Varistor angesehen (s. Abschnitt 2.6.3). In dieser Arbeit liegt die Hauptmotivation jedoch bei der möglichen Anwendung von Varistormaterial als Drucksensor.

6.1 Ergebnisse

Hier sind nun drei verschiedene Probenmaterialien berücksichtigt. An kommerziellen Varistoren sollte der Einfluss der mechanischen Spannung umfassend auf die elektrischen Eigenschaften untersucht werden, wie z.B. auf die j-E-Charakteristik und die Barrierenhöhe und der K-Faktor sollte ermittelt werden. Der Grund liegt an der hohen Reproduzierbarkeit der Proben, als auch an dem Fakt, dass es sich bei diesen Varistoren um den aktuellsten Stand der Technik handelt.

Die NSb_x -Proben wurden für spannungsabhängige Versuche benutzt, da diese so modifiziert wurden, dass sie eine größere mittlere Korngröße besitzen. Dadurch war es möglich einzelne Korngrenzen elektrisch zu charakterisieren (s. Abschnitt 4.1.2.2). Mit den gleichen Proben sollten spannungsabhängige Thermographieaufnahmen durchgeführt werden, um den Einfluss der Spannung auf die Strompfade zu analysieren. Zusätzliche Ramanmessungen sollten Auskunft über die Spannungszustände im Probenmaterial geben.

Als Letztes wurde auch die NNa_x -Komposition für spannungsabhängige Messungen hinzugezogen, um Kenntnisse über die Degradation zu erlangen, die bei der großen Belastung, die durch die mechanische Spannung, den hohen elektrischen Strömen und der Temperatur entsteht. Durch die Na-Dotierung soll eine erhöhte Degradationsstabilität erreicht werden (s. Abschnitt 2.8). In diesem Kapitel sollen jedoch erst die generellen spannungsabhängigen Charakteristika untersucht werden. Die Eigenschaften bezüglich der Degradation werden gesondert in Abschnitt 7 behandelt.

6.1.1 Kommerzielle Varistoren

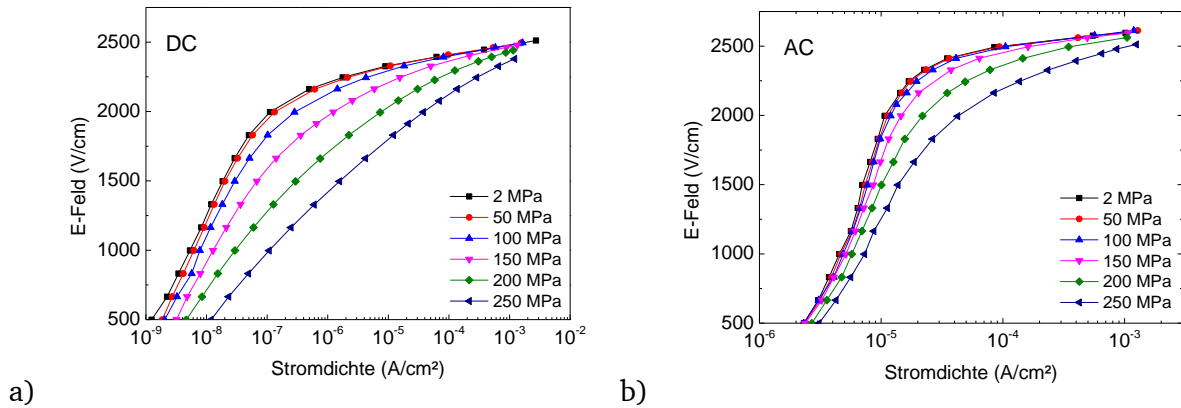


Abbildung 62: Spannungsabhängige j-E-Charakteristik einer kommerziellen Probe bei Raumtemperatur unter a) DC¹⁷⁴ und b) AC; Reprinted from R. Baraki et al.¹⁷⁴ with permission of AIP Publishing

In Abbildung 62 sind die druckabhängigen j-E-Kennlinien für den kommerziellen Varistor zu sehen. Das Verhalten des Varistors ist symmetrisch, es wird hier jedoch nur eine Polarität dargestellt. Auffällig ist die feldabhängige Änderung der Stromdichte, d.h. bei jedem Feld nimmt die Stromdichte mit Druck anders zu. Auch nimmt die Nichtlinearität, ermittelt im Bereich zwischen 10^{-4} mA/cm² und 10^{-3} mA/cm², deutlich ab (s. Abbildung 63a). Die Abnahme wird dabei generell mit steigendem Druck größer. Im DC-Betrieb ist der α -Wert generell größer als im AC-Betrieb, jedoch nähern sich die Werte mit steigendem Druck an. Für das Durchbruchfeld gilt Ähnliches (s. Abbildung 63b). Hier bleibt das Durchbruchfeld bis etwa 100 MPa nahezu konstant oder nimmt sogar im Falle von AC leicht zu. Danach nimmt der Wert überproportional mit steigender Spannung ab. Von 100 MPa auf 250 MPa beträgt die Abnahme sowohl für AC als auch DC etwa 115 V/cm.

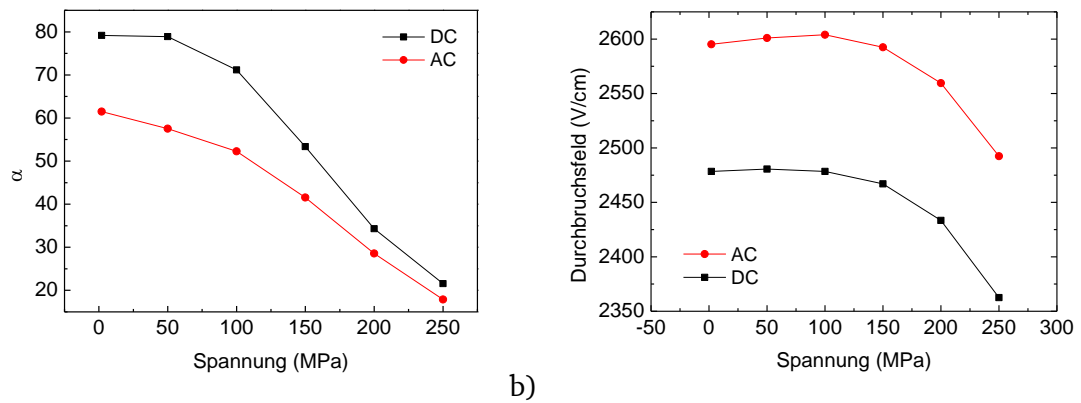


Abbildung 63: a) α und b) Durchbruchfeld in Abhängigkeit der Spannung für DC und AC

Der Einfluss der Temperatur auf die elektrische Charakteristik des Varistors ist in Abbildung 64 zu sehen. Mit steigender Temperatur verschiebt sich der Leckstrombereich in Richtung höherer Stromdichten. Ab 167 °C scheinen die Kurven für AC und DC sehr ähnlich zu verlaufen.

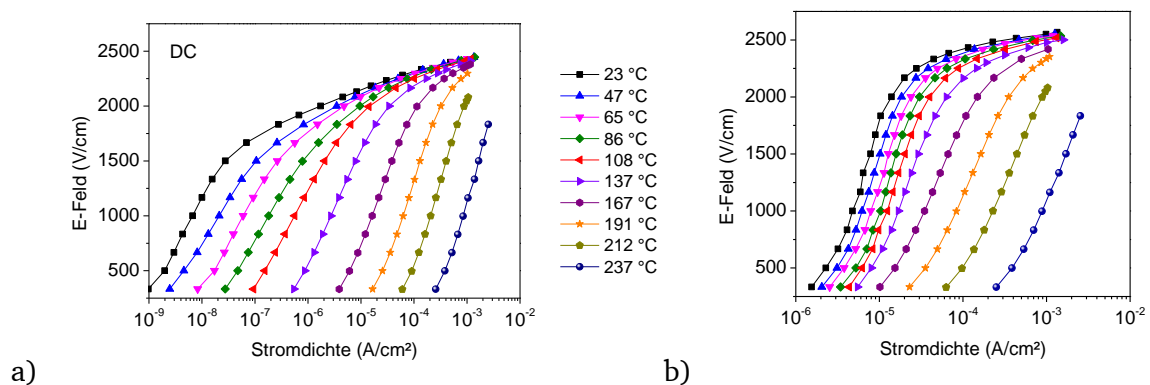


Abbildung 64: j-E-Kennlinie temperaturabhängig unter a) DC und b) AC

Spannungs- und temperaturabhängige Messungen wurden auch in Kombination durchgeführt. Eine spannungsabhängige j-E-Messung bei 215 °C ist in Abbildung 65 zu sehen. Bei dieser Temperatur ist der Leckstrom bereits bei 2 MPa sehr hoch. Mit steigender Spannung erhöht sich dieser dennoch weiter. So konnte nur bis ~1800 V/cm gemessen werden, da bei höheren Feldstärken die Stromdichte zu groß geworden wäre für die Spannungsquelle. In diesem Bereich ist das AC und DC Verhalten sehr ähnlich.

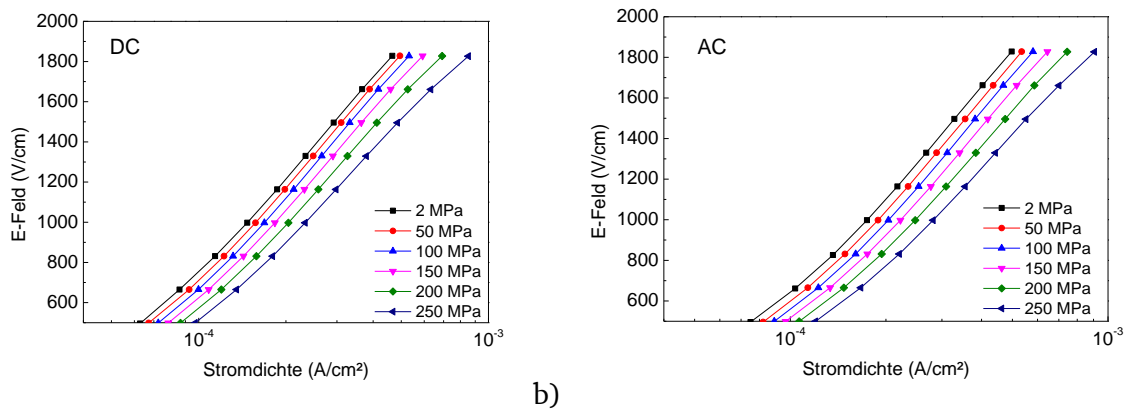


Abbildung 65: Spannungabhängige j-E-Charakteristik einer kommerziellen Probe bei 215 °C unter a) DC und b) AC

Bei der Auftragung der Widerstandsänderung ΔR bezogen auf den Ausgangswiderstand R_0 in Abbildung 66a, wird ersichtlich, bei welchen Feldern die Probe am stärksten ihren Widerstand mit zunehmendem Druck ändert. $\Delta R/R_0$ nimmt dabei bis 2100 V/cm zu und hat dort ihr Maximum, um danach wieder zu sinken (s. Kurve für 2300 V/cm). Wird die jeweilige j-E-Kurve dazu betrachtet (s. Abbildung 62a), wird deutlich, dass sich 2100 V/cm am Übergangsbereich zwischen linearem und nichtlinearem j-E-Verhalten befindet. Aus der Sicht der mechanischen Spannung nimmt $\Delta R/R_0$ kontinuierlich zu, ähnlich einer Sättigungsfunktion, wobei die Sättigungsgrenze bei eins liegt. In Abbildung 66b ist die Temperaturabhängigkeit von $\Delta R/R_0$ mit der Spannung für $E = 1800$ V/cm dargestellt. Die Temperatur hat dabei einen ähnlichen Effekt auf $\Delta R/R_0$ wie das E-Feld. Mit steigender Temperatur nimmt $\Delta R/R_0$ ab bzw. konvergiert erst später gegen den Wert eins.

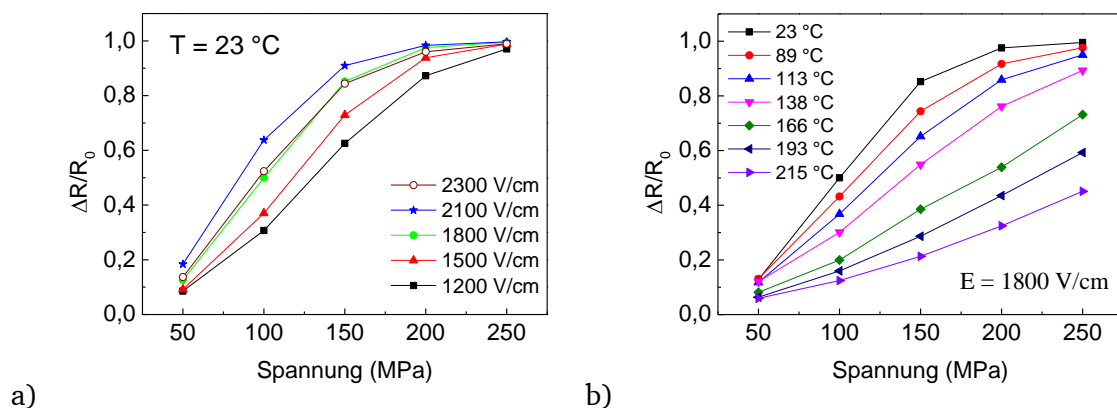


Abbildung 66: a) Widerstandsänderung für verschiedene E-Felder und b) für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit der Spannung

Um aus diesen j-E-Daten nun den K-Faktor, welche die Leistungszahl für Drucksensoren ist, nach Gleichung 11 zu berechnen, sind im Folgenden noch die nötigen Ergebnisse der E-Modulbestimmung dargestellt (s. Abbildung 67). Der Verlauf des Spannungs-Dehnungsdiagramms ist für alle Temperaturen sehr linear, ausgenommen im Anfangsbereich bis ~ 20 MPa, wo Setzeffekte des Messaufbaus eine Rolle spielen. Daher wurden nur die Steigungen ab 50 MPa berücksichtigt. Aus den Steigungen ergeben sich E-Modulwerte die im Temperaturbereich von 25 °C bis 300 °C sehr dicht bei einander liegen und einen Wert von 120 ± 2 GPa haben.

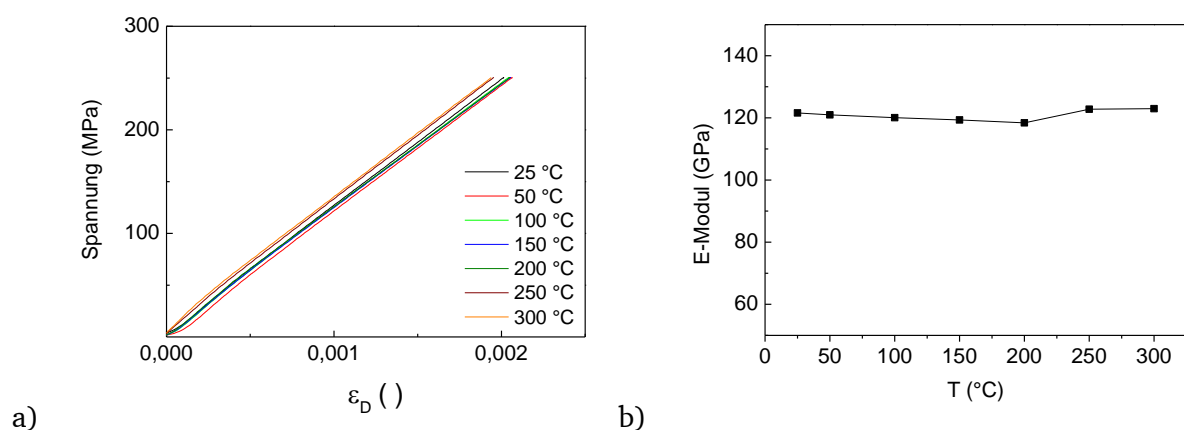


Abbildung 67: a) Spannungs-Dehnungsdiagramme eines kommerziellen Varistors für verschiedene Temperaturen und b) die daraus resultierenden E-Module in Abhängigkeit der Temperatur

Werden die Werte für $\Delta R/R_0$ und der E-Modul in Gleichung 11 für den K-Faktor eingesetzt, lassen sich für diesen die spannungs-, E-Feld- und temperaturabhängigen Beziehungen berechnen, welche in Abbildung 68 dargestellt sind. In Bild a ist K als Funktion der Spannung für verschiedene E-Felder aufgetragen. Auch hier werden die höchsten Werte für 2100 V/cm erreicht, ähnlich wie bereits in Abbildung 66a für $\Delta R/R_0$. Hier steigt die Kurve jedoch nicht stetig an, sondern besitzt ein Maximum. Für 2100 V/cm liegt dieser bei 100 MPa und hat einen Wert von ~ 800 . Für höhere und niedrigere E-Felder verschiebt sich dieses Maximum zunehmend in Richtung höherer Spannungen. Die Temperaturabhängigkeit des K bei 1800 V/cm wird in Abbildung 68b dargestellt. Je höher die Temperatur, desto kleiner wird K. Auch der Bereich von K wird kleiner. Ab 166 °C hat sich das Maximum des K soweit verringert und aus dem Messbereich geschoben, dass es für den dargestellten Bereich linear verläuft. Während bei Raumtemperatur K für 1800 V/cm etwa zwischen 320 und 700 variiert,

verkleinert sich der Bereich bei 215 °C auf etwa 150 bis 220. Auch die Feldabhängigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab, wie in Abbildung 69 zu beobachten. So beträgt die größte Differenz für K 240 bei Raumtemperatur zwischen 1200 V/cm und 1800 V/cm bei 100 MPa, wohingegen nur 40 bei 215 °C und 250 MPa (s. Abbildung 69).

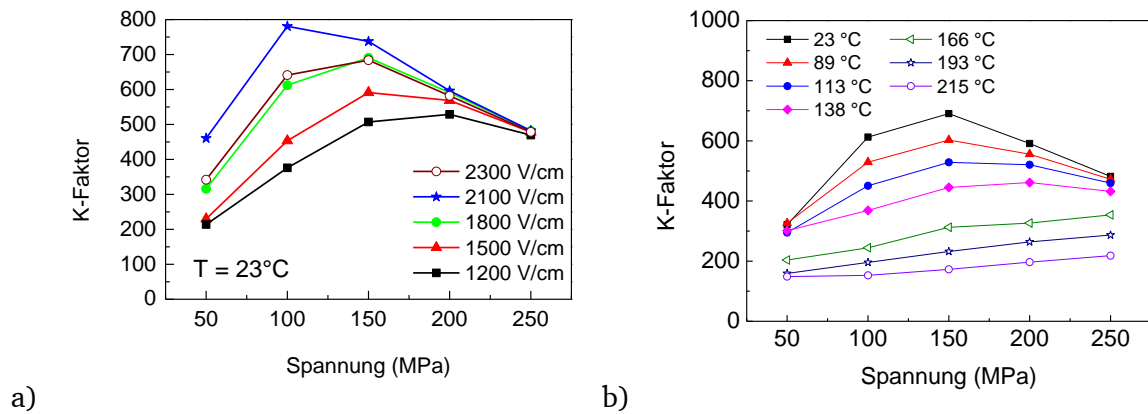


Abbildung 68: a) Druckabhängige K-Faktoren bei Raumtemperatur für verschiedene E-Felder und b) K bei 1800 V/cm in Abhängigkeit der Spannung für verschiedene Temperaturen. *Reprinted from Baraki et al.⁹⁵, with the permission of AIP Publishing.*

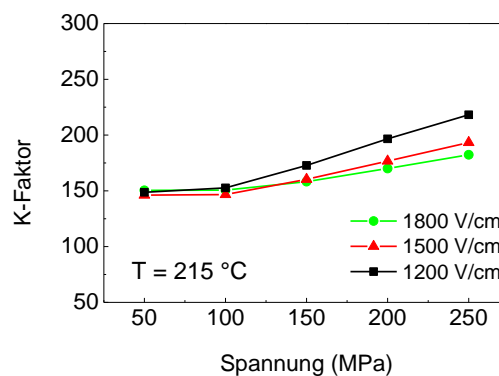


Abbildung 69: K-Faktor bei 215 °C für verschiedene E-Felder. *Reprinted from Baraki et al.⁹⁵, with the permission of AIP Publishing.*

Mittels der temperatur- und druckabhängigen j-E-Daten lassen sich Arrheniusgraphen erstellen, da nach Gleichung 2 der Stromtransportmechanismus über die DSB ein thermisch aktivierter Prozess ist. Dafür wurde für jede Kurve die Stromdichte bei einem fixen E-Feld als Funktion der Temperatur abgelesen und in der typischen Auftragung geplottet. In Abbildung 70 sind diese einmal für verschiedene E-Felder bei 2 MPa und einmal für verschiedene

Spannungen bei 1500 V/cm aufgetragen. Werden beide Auftragungen verglichen, sind Analogien zu erkennen. In beiden Fällen sind in den Kurven zwei Bereiche unterschiedlicher Steigung vorhanden. Im Bereich tieferer Temperaturen bis etwa 120 °C ($\sim 0,0025 \text{ K}^{-1}$) ist die Steigung geringer und die Auswirkung sowohl des E-Feldes als auch der Spannung sind hier stärker ausgeprägt. Durch zunehmendes E-Feld und Spannung nimmt die Steigung ab. Je größer dabei die Werte, desto stärker die Abnahme der Steigung. Besonders im Falle der zunehmenden Spannung sinkt die Steigung nach 100 MPa deutlich ab.

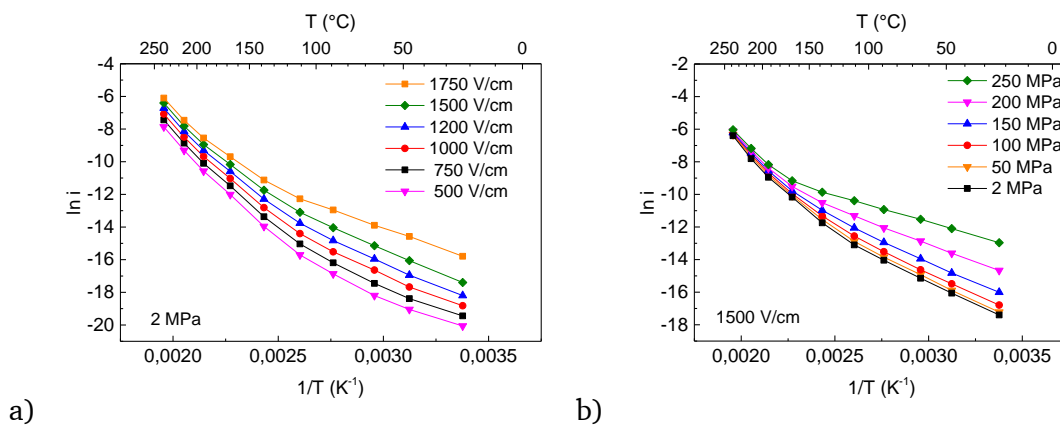


Abbildung 70: Arrhenius-Auftragung des Stromes für a) verschiedene E-Felder und b) Spannungen

Die zwei unterschiedlichen Steigungen in den Arrheniusgraphen lassen darauf schließen, dass zum Stromtransport zwei unterschiedliche Prozesse verschiedener Aktivierungsenergien beitragen. Bereits in Abschnitt 2.4.1 wurde von Korngrenzen unterschiedlicher Durchbruchsspannungen gesprochen und in Abschnitt 2.6.3 von Strompfaden im Varistormaterial, in denen eine erhöhte Stromdichte vorlag verglichen zum restlichen Material. Mit diesen Annahmen wird davon ausgegangen, dass es im Varistor zwei Bereiche unterschiedlichen Widerstandes gibt. Diese Widerstände sind parallel geschaltet, so erklären sich auch die Strompfade. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz aus der Elektrotechnik für parallele Widerstände¹⁷⁵ ergibt sich der makroskopische Gesamtstrom aus der Summe der Ströme, die durch die parallelen Pfade im Varistor fließen (s. Gleichung 16). Der Beitrag der einzelnen Pfade zum Strom kann mit Gleichung 2 beschrieben werden. Gleichung 2 wurde dabei noch mit den Flächen A_{S1} und A_{S2} versehen, die den zwei Prozessen zugeordnet werden. Zusätzlich wurde der Einfluss eines Rücksprungs der Elektronen zurück in die DSB oder darüber weggelassen, da dieser Prozess sehr unwahrscheinlich ist und bei den hier verwendeten E-Feldern vernachlässigt werden kann.²⁸

$$I = I_1 + I_2 = A_{S1} \cdot A \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-\Phi_1(V)}{kT}\right) + A_{S2} \cdot A \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-\Phi_2(V)}{kT}\right) \quad (16)$$

Wird die Stromstärke umgerechnet in eine Stromdichte, ergibt sich Gleichung 17. Dabei ist S der Anteil der Fläche des zweiten Prozesses. Als Konsequenz ist der Flächenanteil des ersten Prozesses $1 - S$.

$$j = j_1 + j_2 = (1 - S) \cdot A \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-\Phi_1(V)}{kT}\right) + S \cdot A \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-\Phi_2(V)}{kT}\right) \quad (17)$$

Durch Umstellung der Gleichung 17 nach j/T^2 folgt Gleichung 18:

$$j/T^2 = (1 - S) \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-e \cdot \Phi_1(V)}{kT}\right) + SA \cdot \exp\left(\frac{-e \cdot \Phi_2(V)}{kT}\right) \quad (18)$$

Gleichung 18 wurde benutzt, um die Arrheniusgraphen zu fitten (s. Abbildung 71). Als fixe Werte wurden die Boltzmannkonstante k , die Richardsonkonstante A und die Elementarladung e angegeben. Die Temperatur und die Stromdichte wurden aus den Messungen ermittelt. Somit waren die einzigen freien Parameter S , Φ_1 und Φ_2 . Die experimentell ermittelten Arrheniusgraphen (Punkte) mit den dazugehörigen Fitkurven (Linien) sind in Abbildung 71 dargestellt.

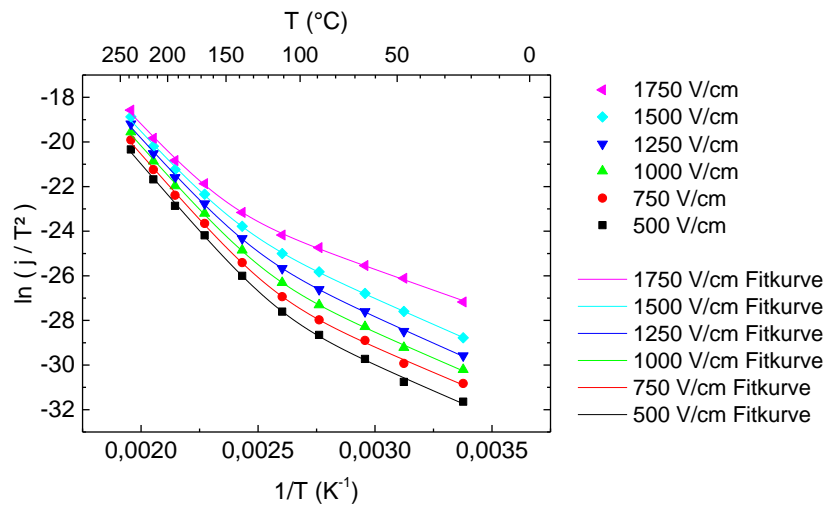


Abbildung 71: Arrheniusgraphen (Punkte) bei 2 MPa für verschiedene E-Felder mit ihren Fitkurven (Linien)

Die so ermittelten Aktivierungsenergien bzw. Barrierenhöhen Φ_1 und Φ_2 sind in Abbildung 72 als Funktion des E-Felds und als Funktion der mechanischen Spannung aufgetragen. Werden beide Auftragungen miteinander verglichen sind wieder Analogien zwischen der Abhängigkeit des E-Felds und der Spannung zu finden. Während Φ_1 in beiden Fällen nahezu linear verläuft, sinkt Φ_2 zunehmend mit steigender mechanischer Spannung bzw. E-Feld. Bei der Betrachtung der Spannungsabhängigkeit in Abbildung 72b fällt auf, dass für 1500 V/cm die Abnahme für Φ_1 von 2 MPa auf 250 MPa lediglich 0,015 eV beträgt, während Φ_2 um 0,192 eV reduziert wird, also um das ~ 13 -fache. Auch ist gut zu erkennen, dass Φ_1 in Abhängigkeit der mechanischen Spannung für alle E-Felder parallel verläuft. Φ_2 beginnt jedoch ab einer gewissen Spannung zu sinken und dies umso früher, je größer das E-Feld bzw. die mechanische Spannung wird.

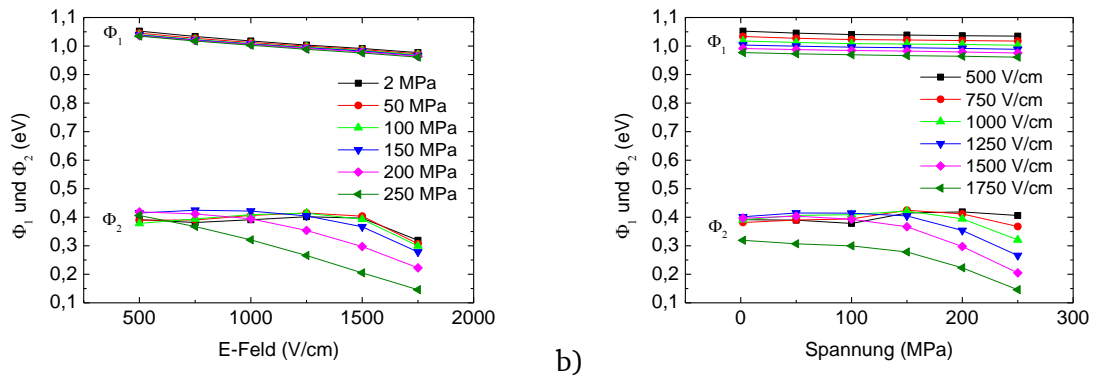


Abbildung 72: Barrierenhöhen in a) Abhängigkeit des E-Felds für verschiedene Spannungen und b) in Abhängigkeit der Spannung für verschiedene E-Felder

Um diese multidimensionale Abhängigkeit von Φ_1 und Φ_2 besser darzustellen wurden diese in Abhängigkeit des E-Felds und der Spannung als Oberflächendiagramme aufgetragen (s. Abbildung 73). Hier wird nochmal die lineare Abhängigkeit von Φ_1 dadurch sichtbar, dass das Oberflächendiagramm wie eine Ebene wirkt. Hinzu kommt, dass die Spannungsabhängigkeit geringer ausfällt, als die Abhängigkeit vom E-Feld. Φ_2 hingegen scheint bis zu einem gewissen E-Feld und Spannung konstant zu bleiben, was sich als dunkelrotes Plateau in Abbildung 73b auszeichnet. Danach fällt es sowohl für zunehmende E-Felder als auch Spannungen ab.

In Abbildung 74 sind Φ_1 und Φ_2 nochmal in einem Oberflächendiagramm zusammengefasst, um die absoluten Änderungen mit dem E-Feld und der Spannung besser vergleichen zu können.

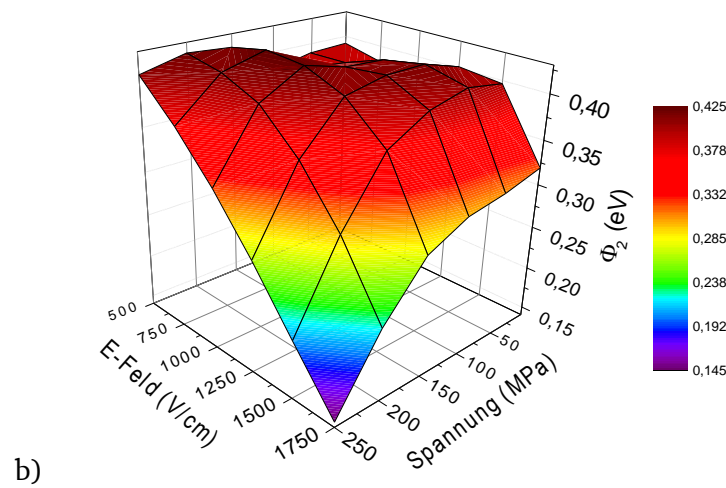
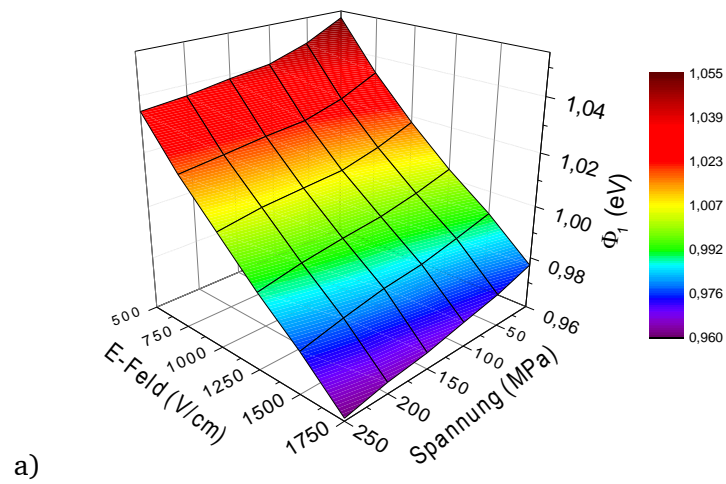


Abbildung 73: Barrierenhöhen a) Φ_1 und b) Φ_2 als Oberflächendiagramm in Abhängigkeit des E-Feldes und der Spannung

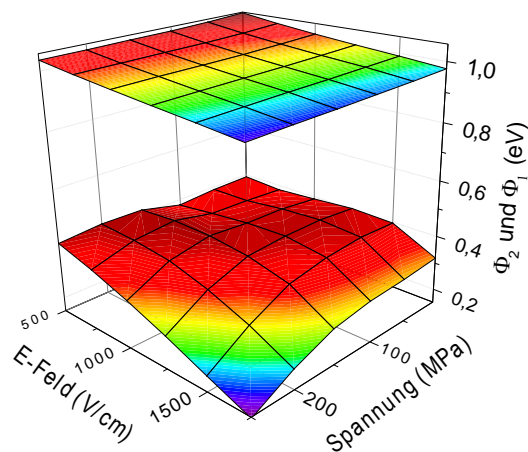


Abbildung 74: Barrierenhöhen Φ_1 (oben) und Φ_2 (unten) als Oberflächendiagramm in Abhängigkeit des E-Feldes und der mechanischen Spannung im direkten Vergleich

Der Flächengewichtungsfaktor S , der auch aus den Fits der Arrheniuskurven ermittelt wurde, ist in Abbildung 75 in Abhängigkeit des E-Feldes (a) und der mechanischen Spannung (b) dargestellt. Hier sei nochmals hingewiesen, dass S dem Flächenanteil von Φ_2 entspricht. Es ist ein Trend zu erkennen, dass S ein Maximum besitzt, welches mit zunehmendem E-Feld sich in Richtung kleinerer Spannungen verschiebt. Das gleiche gilt auch umgekehrt, dass sich das Maximum mit zunehmender mechanischer Spannung in Richtung kleinerer E-Felder verschiebt. Die Höhe des Maximums ist dabei bei 150 MPa bzw. 1250 V/cm maximal. Die Position der Maxima entspricht etwa dem Punkt, ab dem Φ_2 beginnt, nichtlinear abzunehmen (s. Abbildung 72).

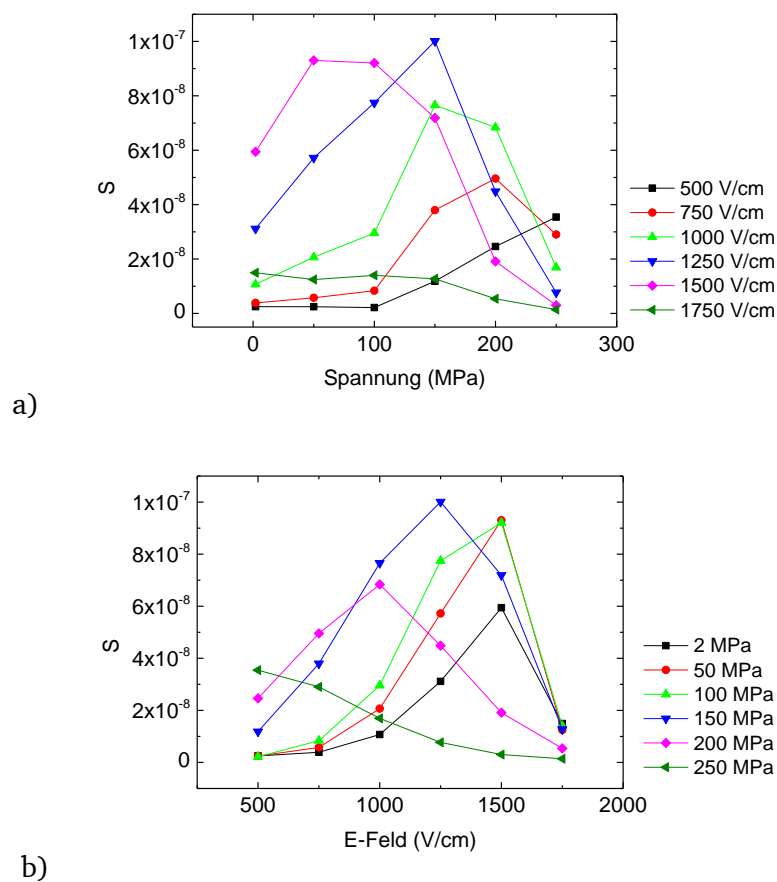


Abbildung 75: Flächengewichtungsfaktor S in Abhängigkeit der a) mechanischen Spannung und des b) E-Feldes¹⁷⁴; Reprinted from R. Baraki et al.¹⁷⁴ with permission of AIP Publishing

6.1.2 NSb_x-Proben

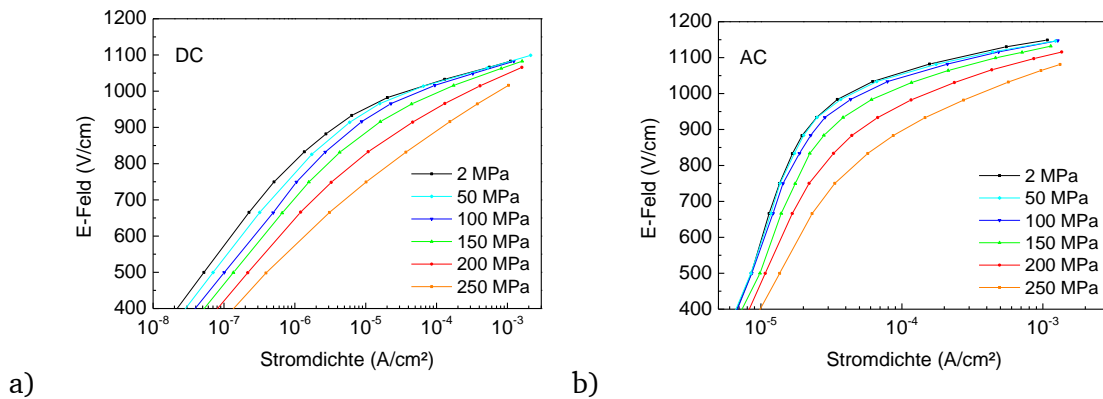


Abbildung 76: Druckabhängige j-E-Kennlinien der Probe NSb_x mit 0,25 Mol% Sb₂O₃, a) DC und b) AC gemessen

Die NSb_x-Proben zeigen ähnliches Spannungsverhalten wie die kommerziellen Proben. So steigt die Stromdichte mit zunehmender mechanischer Spannung sowohl im AC als auch DC Betrieb (s. Abbildung 76). Auch befindet sich K in derselben Größenordnung (s. Abbildung 77). K wurde hier bei 800 V/cm ermittelt und sinkt mit zunehmendem Druck. Die Werte liegen dabei zwischen 420 und 650.

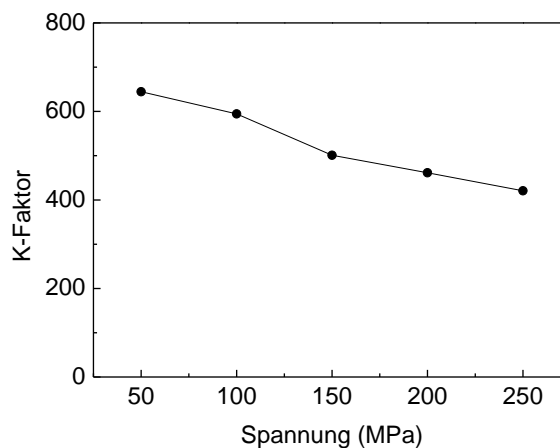


Abbildung 77: K-Faktoren der NSb_x-Probe, ermittelt aus den DC Daten bei einem E-Feld von 800 V/cm

6.1.2.1 Thermographie in Abhängigkeit mechanischer Spannung

Da das grundlegende Verhalten der Varistoren ähnlich zu den kommerziellen Varistoren ist, wurden an dieser Stelle keine weiteren temperaturabhängigen Messungen vorgenommen. Stattdessen wurden druckabhängige Thermographieaufnahmen erstellt, wie bereits in Abschnitt 3.2.2.4 erklärt. Zu sehen sind dabei die relativen Temperaturen der Oberfläche (1 mm x 3 mm) der 3 mm tiefen Proben, die mit konstanter elektrischer Leistung belastet wurden, für verschiedene Drücke zwischen 50 MPa und 300 MPa (s. Abbildung 78 und Abbildung 79). Im ersten Bild ist jeweils die Probenoberfläche repräsentativ rot eingrahmt sowie die Richtung der mechanischen Spannungsbelastung eingezeichnet. In den zwei Thermographiesets wird dabei gegensätzliches Verhalten sichtbar. Während in Abbildung 78 mit zunehmendem Druck ein Signal erhöhter Temperatur an der Oberfläche hervor tritt, schwächt sich ein schon vorhandenes Temperatursignal in Abbildung 79 mit zunehmendem Druck ab. Da die elektrische Leistung konstant gehalten wurde, muss auch die Gesamtwärmeentwicklung mit zunehmendem Druck über das gesamte Probenvolumen konstant bleiben. Folglich verschiebt sich der Bereich der Wärmeentwicklung aufgrund des von außen angelegten Druckes. Dabei kann dies sowohl in Richtung Probenoberfläche sein (Abbildung 78), als auch umgekehrt (Abbildung 79).

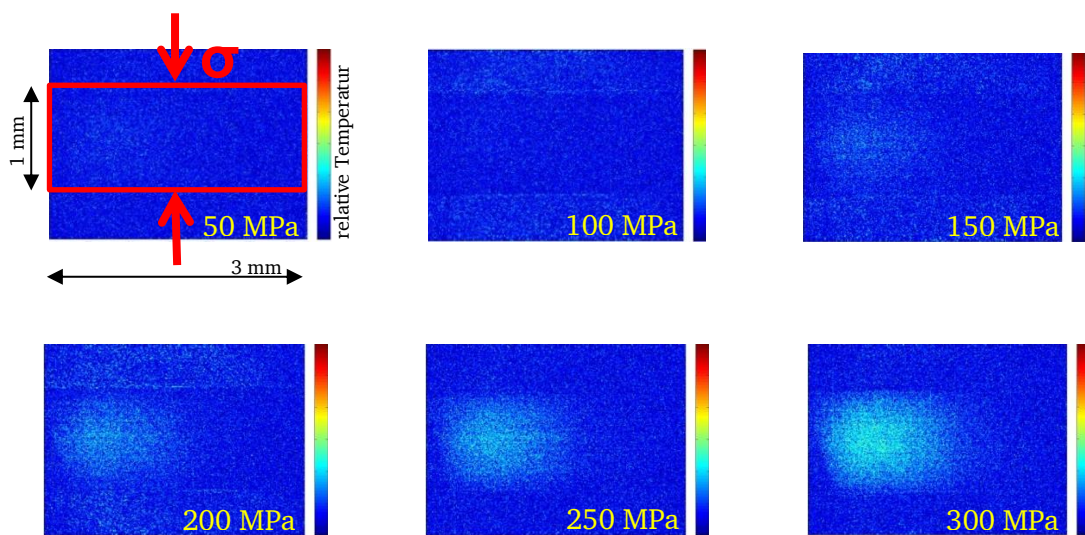


Abbildung 78: Thermographie einer NSb_{0.25} Probe bei verschiedenen Drücken und einer konstant anliegenden elektrischen Leistung von 1,05 W/cm³. Der Druck nimmt in Leserichtung von 50 MPa bis 300 MPa in 50 MPa Schritten zu.

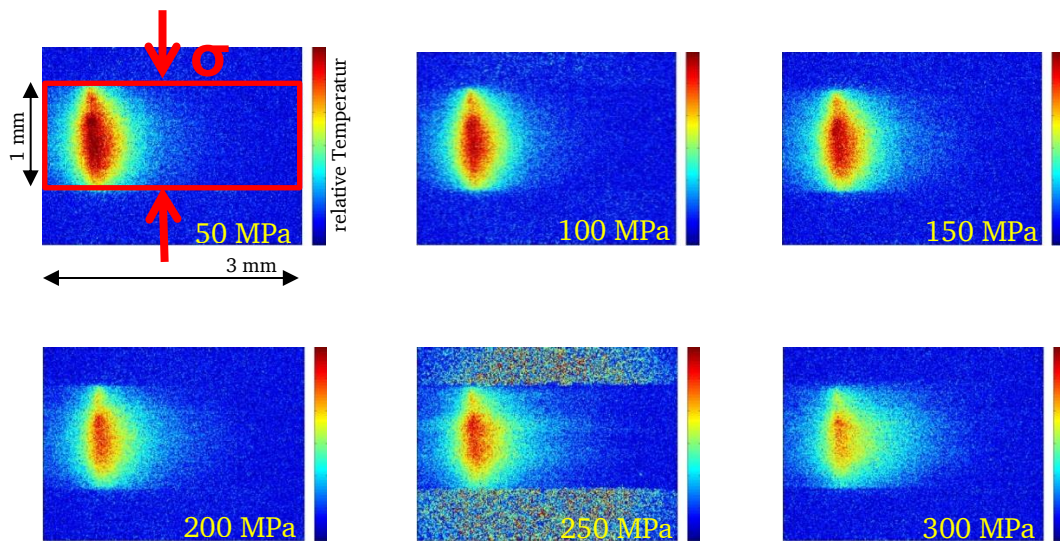


Abbildung 79: Thermographie einer $\text{NSb}_{0,25}$ Probe bei verschiedenen Drücken und einer konstant anliegenden elektrischen Leistung von $0,8 \text{ W/cm}^3$. Der Druck nimmt in Leserichtung von 50 MPa bis 300 MPa in 50 MPa Schritten zu.

6.1.2.2 Ramanmessung

Da nun bekannt ist, dass mechanische Spannungen eine große Rolle spielen in der Charakteristik von Varistoren, sollten detailliertere Kenntnisse über die Spannungsverteilung im Varistor erlangt werden. Dazu eignen sich besonders Ramanmessungen, deren Ergebnisse im Folgenden präsentiert werden.

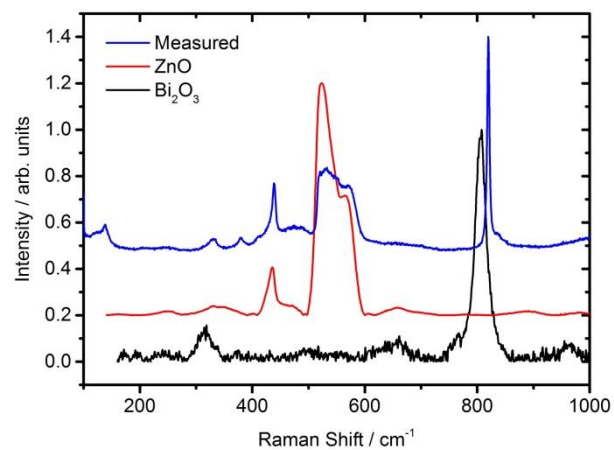


Abbildung 80: Ramansignal aus der Datenbank für reines ZnO und Bi_2O_3 und gemessenes Ramansignal der $\text{NSb}_{0,25}$ Probe

In Abbildung 80 sind die Ramanspektren von reinem ZnO und Bi₂O₃ aus der Datenbank und das gemessene Spektrum der NSb_{0,25} Probe dargestellt. Aus diesen Daten wurde das charakteristische Signal bei etwa 437 cm⁻¹ von ZnO gewählt, um mit den weiteren Messungen und Berechnungen vorzugehen. Dieses Signal wird dem ramanaktiven E₂-Phonon zugesprochen¹⁷⁶.

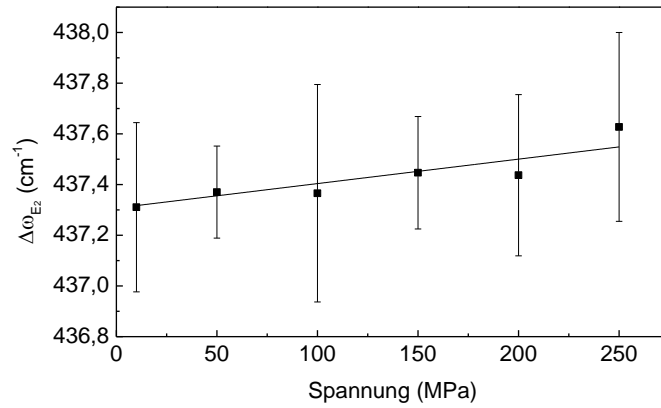


Abbildung 81: Kalibrationsmessung des Ramansignals als Funktion einer von außen angelegten uniaxialen Spannung

Zur Kalibration wurde die Verschiebung des charakteristischen Signals $\Delta\omega_{E_2}$ mit der von außen angelegten Spannung σ_A verglichen. Auch wenn die Fehlerbalken groß sind und die Punkte streuen, lässt sich ein Trend erkennen, bei dem sich das Ramansignal mit zunehmendem Druck in Richtung höherer Wellenzahl verschiebt. Bei 250 MPa beträgt die Verschiebung hier etwa 0,24 cm⁻¹ bezogen auf den unbelasteten Zustand. Zusammen mit einer weiteren Messreihe ergab sich eine mittlere Steigung von $\Pi_{\text{unaxial}} = 1,3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, welche Vergheses⁴ Ergebnis von 1,24 cm⁻¹/GPa sehr nahe kommt.

Wird Vergheses⁴ Rechnung benutzt, ist es wie folgt möglich, auf die Eigenspannung im Material zu schließen. Im polykristallinen Material gilt:

$$\Delta\omega_{E_2} = \frac{2(a+b)}{3} \sigma_A \quad , \quad (19)$$

wobei a und b Konstanten der Phononendeformationspotentiale sind. Im Falle der uniaxialen Kalibration gilt $\sigma_A = \sigma$, damit folgt:

$$\Delta\omega_{E_2} = \frac{2(a+b)}{3}\sigma = \Pi_{uniaxial}\sigma \quad (20)$$

Werden equibiaxiale Eigenspannung angenommen ($\sigma_{11} = \sigma_{22}$; $\sigma_{33} = 0$), gilt:

$$\Delta\omega_{E_2} = 2\Pi_{uniaxial}\sigma \quad (21)$$

Mit dieser Berechnung konnten die Eigenspannungen im Material abgeschätzt werden. In Abbildung 82 sind Linienscans über Korngrenzen zu sehen mit den jeweils dazugehörigen Spannungswerten, darunter einmal für den Fall, dass 1 mA/cm² durch die Probe floss und einmal für den Fall, dass kein elektrisches Feld angelegt wurde. Für beide Fälle sind die Spannungswerte und deren Verlauf sehr ähnlich. Es ist deutlich zu sehen, dass die Eigenspannungen in den benachbarten Körnern stark unterschiedlich sein können. Während beispielsweise im ersten Bild im linken Korn die Werte bei -100 MPa liegen, steigen die abrupt nach der KG im rechten Korn auf etwa 800 MPa an. Im rechten Bild ist es ähnlich, da sinken die Werte vom linken Korn von ~150 MPa auf etwa -100 MPa im rechten Korn ab.

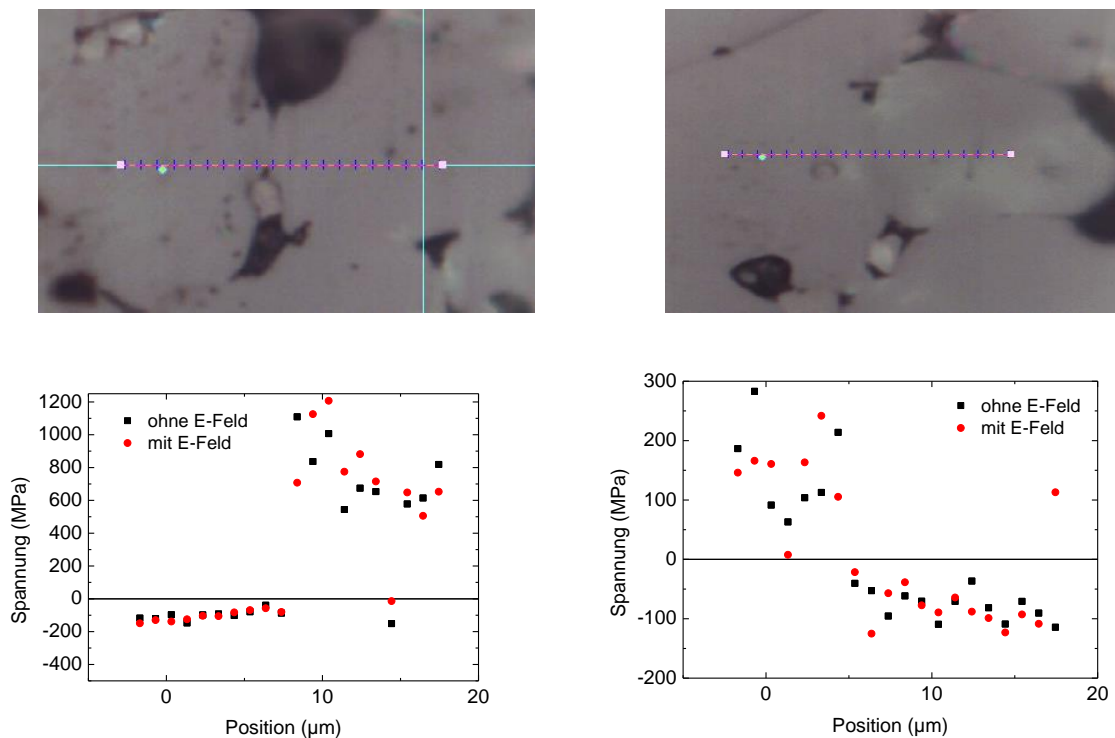


Abbildung 82: Linienscan einer Ramanmessung über einer Korngrenze

Da der angelegte Strom kaum einen erkennbaren Einfluss auf die Ramansignale hatte, wird im Folgenden nur das Ergebnis des Ramanmappings gezeigt, das stromlos aufgenommen wurde. Dabei ist in Abbildung 83 die Spannungsverteilung mit der jeweiligen Mikrostruktur im Hintergrund dargestellt. In Abbildung 84 ist das gleiche nochmal dargestellt, jedoch in einem engeren Skalenbereich der Spannung, um die Werte genauer ablesen zu können. Die weißen Bereiche liegen dabei außerhalb der Skala bzw. konnten nicht korrekt gemessen werden. Es wird deutlich, dass die Spannungsverteilung sehr inhomogen ist und von etwa -300 MPa bis teilweise über 1000 MPa reichen kann. Der größte Bereich in dieser $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ großen Fläche liegt jedoch um ± 200 MPa.

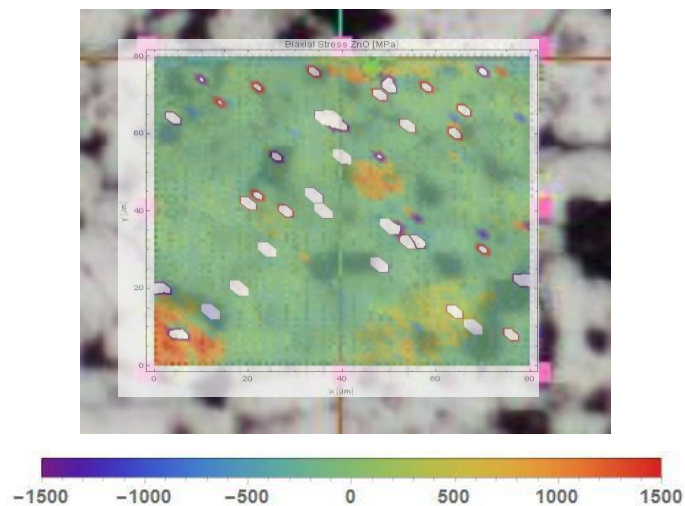


Abbildung 83: Spannungverteilung mit Mikrostruktur im Hintergrund. Die Skala ist in der Einheit MPa.

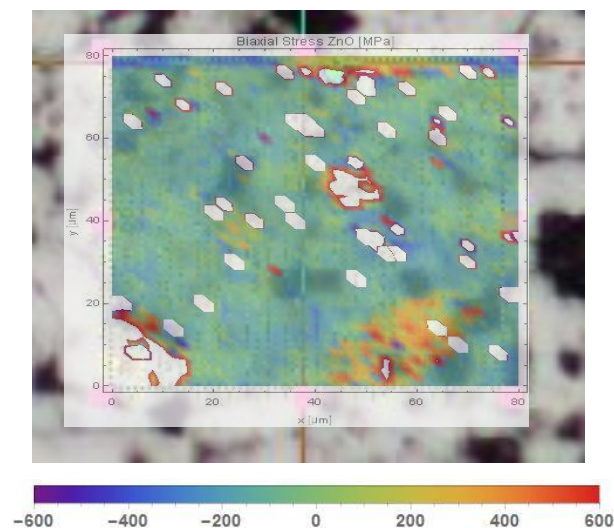


Abbildung 84: Spannungverteilung mit kleinerem Skalenbereich, in der Einheit MPa.

6.1.3 NNa_x -Proben

Mit diesen Proben sollte versucht werden, die Degradation, bedingt durch die hohen thermischen, elektrischen und mechanischen Belastungen, zu untersuchen und dem durch die gezielte Natriumdotierung entgegen zu wirken (s. Abschnitt 2.8.1). Doch erst sollen die generellen druckabhängigen Charakteristika dieser Komposition im Folgenden gezeigt werden.

Ähnlich den vorherigen Proben, die unter mechanischer Spannung gemessen wurden, zeigen auch die NNa_x -Proben gleiches j-E-Verhalten. In Abbildung 85 sind die spannungsabhängigen j-E-Kennlinien für die verschiedenen Na-Konzentrationen dargestellt. Für alle Proben nimmt mit zunehmender Spannung die Durchbruchfeldstärke ab und der Leckstrom steigt.

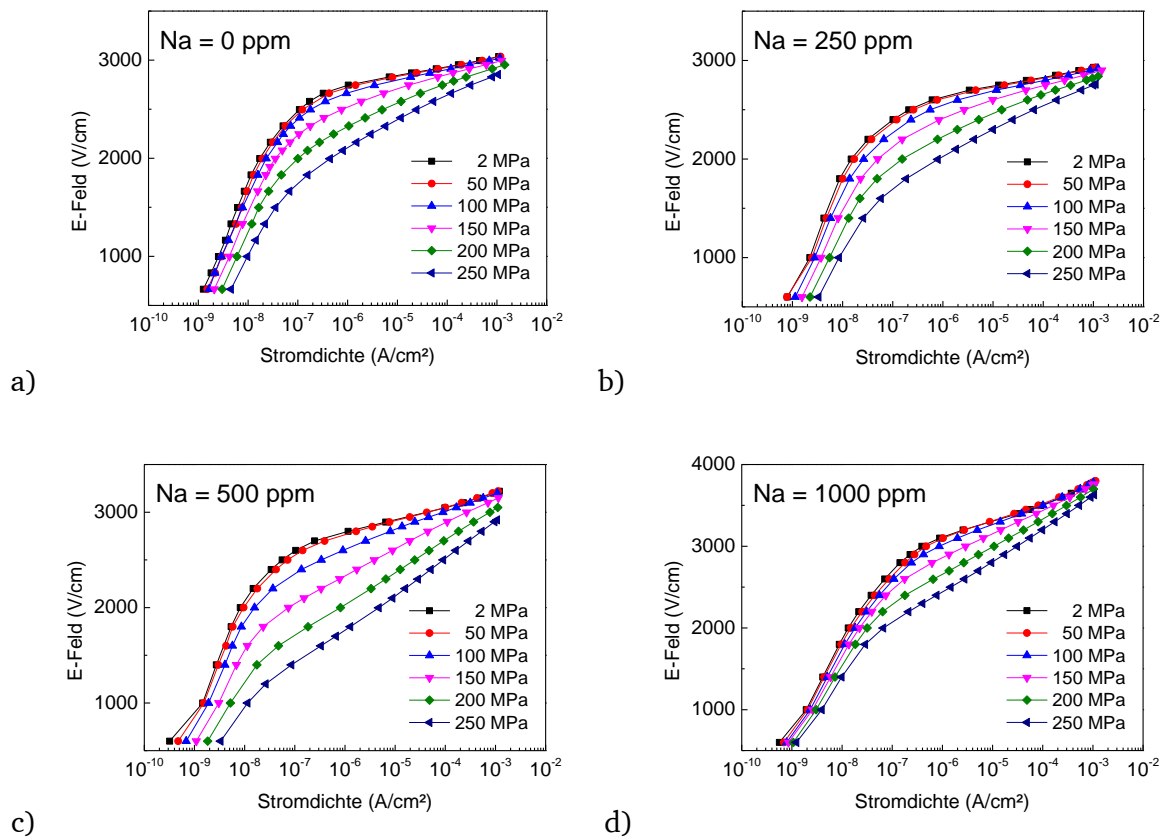


Abbildung 85: Druckabhängige j-E-Kennlinien (DC) der NNa_x -Proben bei Raumtemperatur¹³⁶

Beim Betrachten der α -Werte in Abhängigkeit der mechanischen Spannung zeigen sich Unterschiede zwischen den verschiedenen Na-Konzentrationen. Diese Beziehung ist in Abbildung 86a dreidimensional dargestellt. Für alle Konzentrationen sinkt α stark mit der

Spannung. Die Abnahme steigt mit sinkender Na-Konzentration. Jedoch ist auch der Ausgangswert von α deutlich größer bei geringeren Na-Konzentrationen. Im Allgemeinen liegt α immer niedriger je größer der Na-Gehalt der Proben ist.

Das Durchbruchfeld E_B steigt mit zunehmender Na-Konzentration, wobei ein leichtes Minimum bei 250 ppm existiert (s. Abbildung 86b). Das Verhalten von E_B mit steigender mechanischer Spannung verläuft für alle Na-Konzentrationen ähnlich und nimmt mit steigender Spannung zunehmend ab.

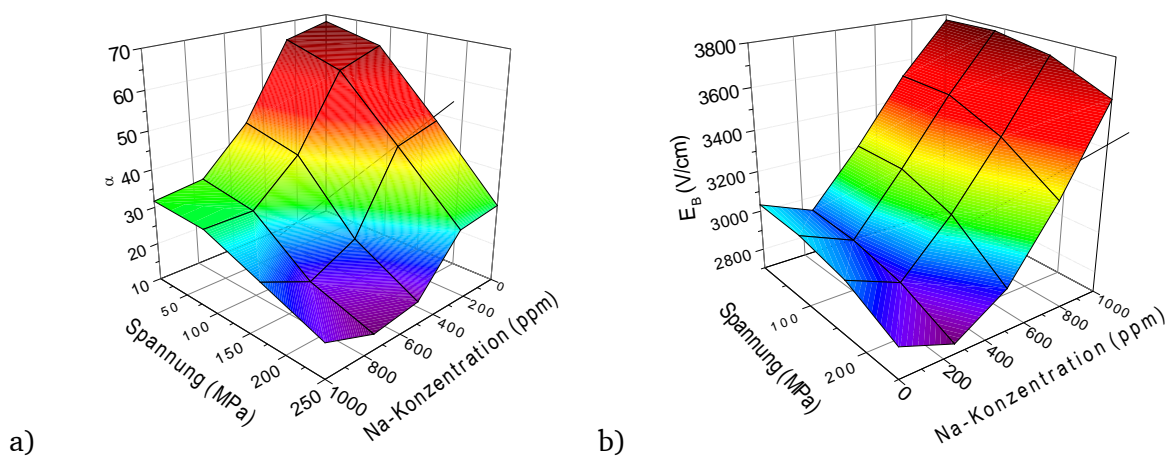


Abbildung 86: a) α -Werte und b) E_B in Abhängigkeit der angelegten Spannung und der Na-Konzentration bei Raumtemperatur; Achtung umgekehrte Achse der Na-Konzentration bei Abbildung b)

Die Werte für K liegen in der Größenordnung wie bei den kommerziellen Varistoren. In Abbildung 87 ist K in Abhängigkeit der Spannung für die verschiedenen Na-Konzentrationen dargestellt. Die Werte wurden dabei bei E-Feldern ermittelt, in denen K am größten war. Das Maximum von K liegt bei allen Proben zwischen 100 MPa und 150 MPa. Ein Trend zwischen den einzelnen Na-Konzentrationen ist nicht zu erkennen, jedoch muss erwähnt werden, dass K sogar zwischen Proben derselben Konzentration stark schwanken kann (s. Abbildung 97).

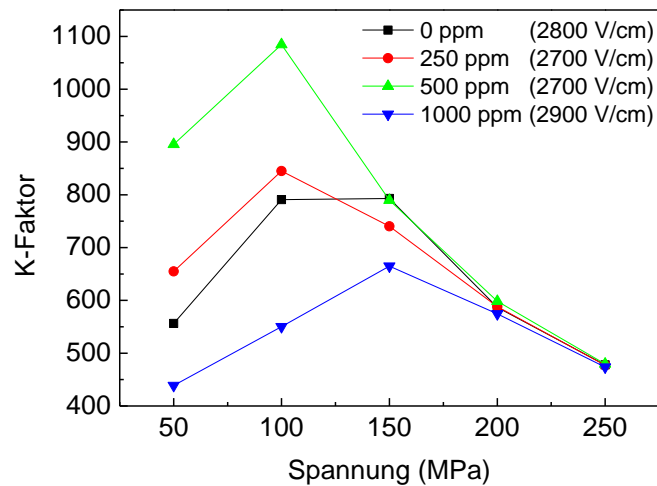
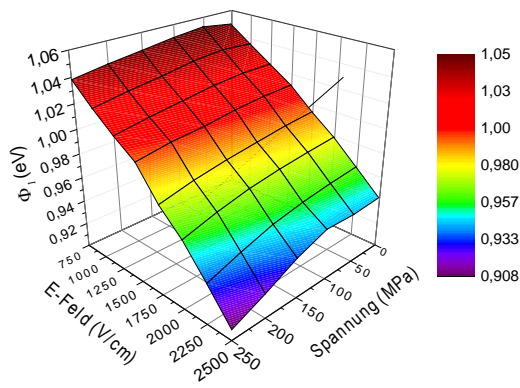
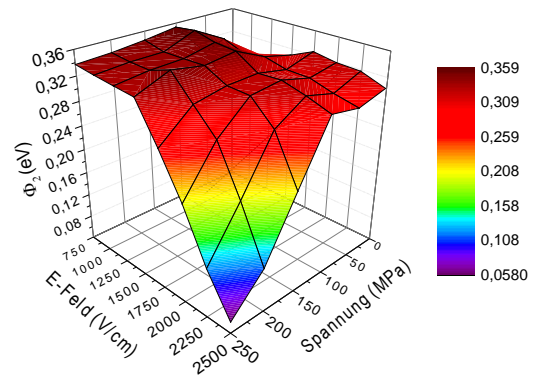


Abbildung 87: K in Abhängigkeit der mechanischen Spannung für verschiedene Na-Konzentrationen; Werte wurde jeweils bei E-Feldern ermittelt, in denen K jeweils am größten war

Auch bei diesen Proben ergaben sich zwei Barrierenhöhen Φ_1 und Φ_2 , die einen ähnlichen Verlauf mit dem E-Feld und der mechanischen Spannung zeigen, wie bereits die kommerziellen Varistoren. Die Verläufe sind in Abbildung 88, Abbildung 89 und Abbildung 90 für die Kompositionen mit 0 ppm, 250 ppm und 500 ppm Na dargestellt. Φ_1 nimmt dabei mit steigender mechanischer Spannung nahezu linear ab. Die Abnahme beläuft sich im Bereich von 0 MPa auf 250 MPa bei E-Feldern bis zu 2000 V/cm auf maximal 0,02 eV. Φ_2 hingegen nimmt bereits ab etwa 1250 V/cm nichtlinear ab. Bei 2500 V/cm beträgt die Abnahme etwa 0,30 eV. Das Beginnen des nichtlinearen Verhaltens setzt bei niedrigeren Spannungen an, je größer das E-Feld wird. Dieselbe Beziehung gilt auch umgekehrt. Eine leicht nichtlineare Tendenz zeigt sich für Φ_1 für NNa_0 und NNa_{250} erst ab 2000 V/cm. Bei 2500 V/cm beträgt hier die Abnahme nur maximal 0,05 eV.

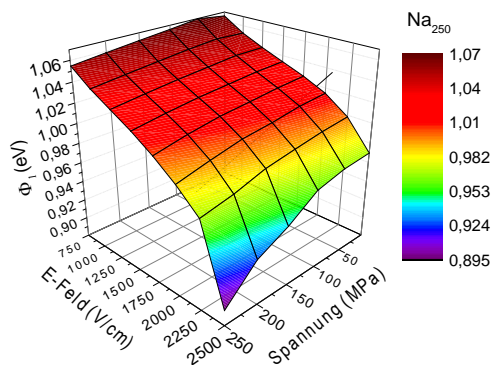


a)

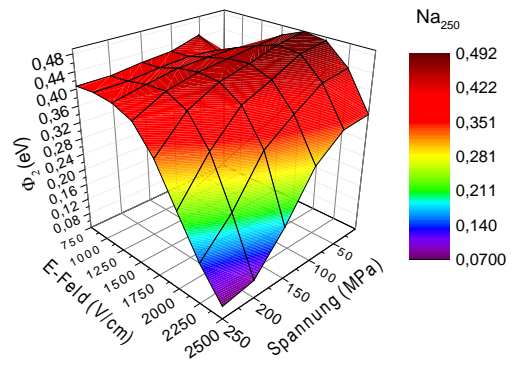


b)

Abbildung 88: Barrierenhöhen in Abhängigkeit des E-Feldes und der mechanischen Spannung der NNa₀-Probe

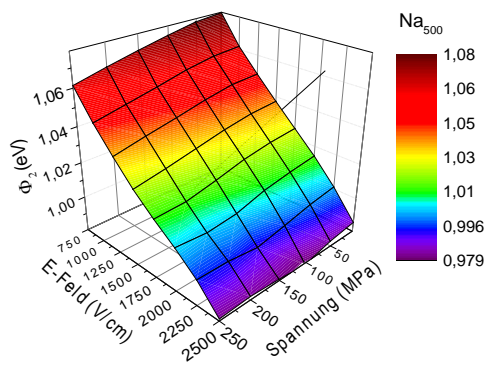


a)

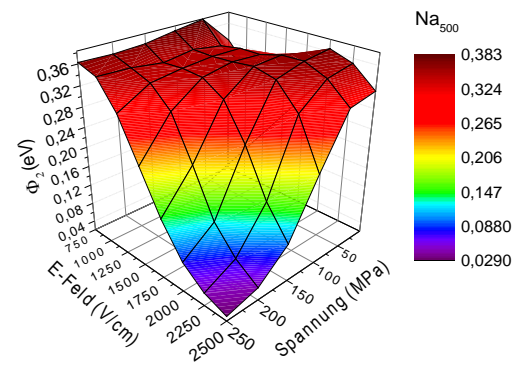


b)

Abbildung 89: Barrierenhöhen in Abhängigkeit des E-Feldes und der mechanischen Spannung der NNa₂₅₀-Probe



a)



b)

Abbildung 90: Barrierenhöhen in Abhängigkeit des E-Feldes und der mechanischen Spannung der NNa₅₀₀-Probe

6.2 Diskussion

In diesem Abschnitt sollen die spannungsabhängigen Ergebnisse aller Varistorproben zusammenfassend diskutiert werden, da das phänomenologische Verhalten sehr ähnlich ist. Es wird dabei erst auf den Einfluss der mechanischen Spannung auf die makroskopische Charakteristik der Varistoren eingegangen und im Anschluss wird versucht dies mit mikroskopischen Ursachen zu erklären.

6.2.1 Einfluss auf die j-E-Charakteristik

Beobachtet wurde durch eine mechanische Spannung eine Zunahme des Leckstroms. Die Gründe wurden bereits in Abschnitt 2.6.3 ausführlich genannt. Aufgrund der piezoelektrischen Eigenschaft von ZnO werden durch mechanische Spannung zusätzliche Piezoadungen an den Grenzflächen erzeugt. Die Höhe und Polarität der Ladungen hängt von der Kristallorientierung der Körner zur Korngrenze und zur angelegten mechanischen Spannung ab. Aufgrund dieser komplexen Beziehung können sich im polykristallinen Varistormaterial Barrieren unterschiedlich stark erhöhen oder erniedrigen, wodurch eine größere Varianz an Barrierenhöhen entsteht bzw. eine inhomogenere Verteilung dieser.^{4,86,87} Eine höhere Standardabweichung hat zur Folge, dass der Leckstrom steigt, α und E_B sinken, was auch hier beobachtet wurde (s. Abbildung 86). Der Grund liegt darin, dass der Varistor als ein Block parallel und in Serie geschalteter Widerstände betrachtet werden kann. Steigt die Verteilung an Barrierenhöhen, steigt auch die Existenzwahrscheinlichkeit gut leitender Pfade durch den Block, entlang die der Strom perkolieren kann.^{97,102} Die Pfade konnten experimentell durch Elektrolumineszenzmessungen in Abschnitt 5.1.3 und durch Thermographieaufnahmen in Abschnitt 6.1.2.1 nachgewiesen werden. Mittels der spannungsabhängigen Thermographie konnte zusätzlich gezeigt werden, dass sich die Strompfade mit der Spannung ändern. Dies bestätigt, dass die Leitfähigkeit im Material an verschiedenen Bereichen mit der Spannung unterschiedlich zu- bzw. abnimmt. Ursachen für Inhomogenität können auch eine breite Verteilung an Korngrößen, chemisch oder strukturell unterschiedliche KG (s. Abschnitt 2.4.1) oder mechanische Spannungen im Material sein. Letzteres entsteht aufgrund des anisotropen Wärmeausdehnungskoeffizienten von ZnO. Dadurch kommt es nach dem Abkühlvorgang beim Sinterprozess zu Spannungen im Material. Diese Spannungen konnten mit den Ramanspektren in Abschnitt 6.1.2.2 gezeigt werden. Dort wurde festgestellt, dass die vorhandenen Spannungen in der unbelasteten Probe bis zu 1000 MPa erreichen können. Diese Spannungen können aber auch durch Bearbeitungsprozesse, wie z.B. durch Schleifen oder Bohren, in das Material induziert

werden. Auslagerung der Proben bei erhöhten Temperaturen konnte dagegen Abhilfe schaffen (s. 4.2.4).

6.2.2 K-Faktor

Die Zunahme des Leckstroms durch die mechanische Spannung ist abhängig vom E-Feld. Es hat sich gezeigt, dass die Zunahme am größten ist, wenn das E-Feld im Übergangsbereich zwischen linearem und nichtlinearem Bereich ist. Dies wird am besten deutlich, wenn die Änderung des Widerstandes zum Ausgangswiderstand ($\Delta R/R_0$) betrachtet wird. In Abbildung 91a sind beispielhaft drei Feldstärken eingezeichnet. Auf der rechten Seite sind diesbezüglich die Werte für $\Delta R/R_0$ aufgetragen. So ist $\Delta R/R_0$ direkt am Knipunkt der j-E-Kurve (2100 V/cm) am höchsten, darüber (2300 V/cm) und darunter (1200 V/cm) sind die Werte kleiner.

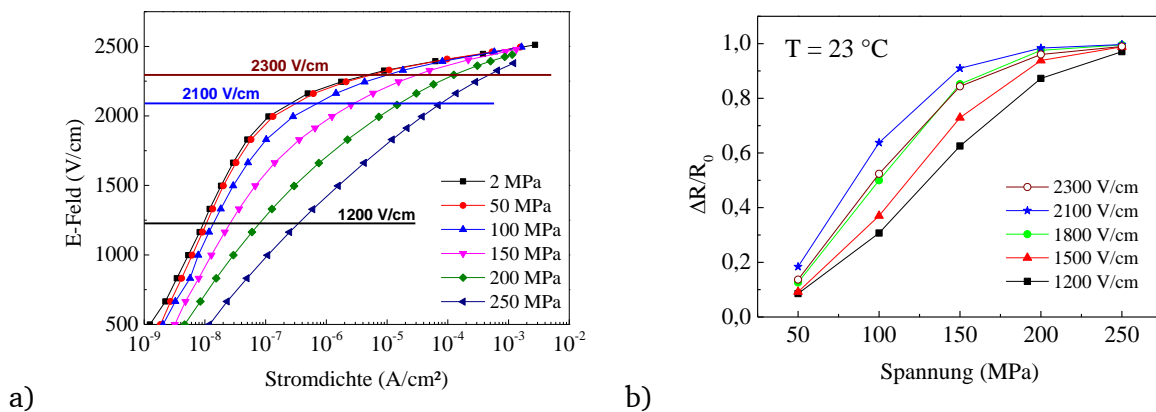


Abbildung 91: Änderung des Widerstandes in Abhängigkeit des E-Feldes. *Reprinted from Baraki et al.⁹⁵, with the permission of AIP Publishing.*

Diese extreme Zunahme der Leitfähigkeit ist Grund für den hohen K der Varistoren. Dabei besitzt K auch ein Maximum bei einer gewissen mechanischen Spannung, die hier zwischen 100 MPa und 150 MPa liegt (s. Abbildung 68a). $\Delta R/R_0$ lässt jedoch vermuten, dass das Maximum bei 250 MPa liegen müsste, da es dort auch maximal wird. Hier muss beachtet werden, dass im Nenner der Gleichung für K die Dehnung ε_D steht, welche im elastischen Bereich linear mit steigender Spannung zunimmt, während $\Delta R/R_0$ gegen den Wert eins strebt. So fällt K wieder nach Erreichen des Maximums wieder ab.

Bei höheren Temperaturen nimmt K zunehmend ab, da hier der Leckstrom bereits ohne angelegte mechanische Spannung sehr groß ist (s. Abbildung 64a). Der Grund ist, dass der

Transportmechanismus im Leckstrombereich thermisch aktiviert ist. Dadurch besitzen bei höheren Temperaturen mehr Ladungsträger die nötige Aktivierungsenergie um die Barriere zu überwinden. Die Erhöhung des Leckstroms durch die mechanische Spannung fällt damit weniger ins Gewicht.

6.2.3 Einfluss auf die Barrierenhöhen

Die Arrheniusplots weisen bei allen Proben zwei Steigungen auf, was auf zwei verschiedene Beiträge zum Stromtransport schließen lässt (s. Abbildung 70). Durch die Anpassung der experimentellen Datenpunkte konnten dadurch zwei Barrierenhöhen ermittelt werden: Φ_1 und Φ_2 . Bei Temperaturen bis etwa 120 °C ist in den Arrheniusplots Φ_2 dominant und darüber Φ_1 . Φ_1 liegt dabei im Bereich von 1 eV und ist damit in der Größenordnung, der auch in der Literatur ermittelten Werte von Barrierenhöhen in Varistoren.¹² Diese Barriere sinkt linear mit steigendem E-Feld als auch mit steigender mechanischer Spannung. Φ_2 hingegen liegt im unbelasteten Zustand mit etwa 0,4 eV deutlich niedriger und bleibt bis zu einer gewissen Kombination aus E-Feld und Spannung nahezu konstant bevor es rapide nichtlinear sinkt. Der Grund für das Zustandekommen der niedrigeren Barriere Φ_2 könnte an chemisch unterschiedlicher Zusammensetzung der KG liegen, wodurch die Charakteristik der Grenzflächenzustände anders ausfällt. Diese wären direkt verantwortlich für die Höhe und die Empfindlichkeit gegenüber E-Felder bzw. mechanischen Spannungen.²⁸ In Abschnitt 2.3 wurde bereits der Begriff Barrierenpinning eingeführt. Dieses Phänomen sorgt für die Stabilisierung und Aufrechterhaltung der Barriere trotz zunehmendem E-Feld. Grund sind Grenzflächenzustände die sich in der Bandlücke an der KG befinden. Mit steigendem E-Feld sinkt eigentlich die Barriere und somit das Leitungsband an der KG (s. Gleichung 3). Genauso sinkt aber auch die Position der Grenzflächenzustände. Dadurch kommen unbesetzte Grenzflächenzustände unter das Quasiferminiveau, was als das Niveau an der KG betrachtet werden kann, bis zu dem alle Zustände besetzt sind. Durch die Besetzung neuer Zustände mit Elektronen, steigt die Barriere wieder bzw. bleibt stabil. Je mehr Grenzflächenzustände vorhanden sind, desto stabiler kann die Barriere über einen weiten E-Feldbereich gehalten werden.²⁸ Demnach besitzen die KG mit Φ_2 nicht so viele Grenzflächenzustände wie Φ_1 . Dies wird durch das rapide Abfallen von Φ_2 deutlich. Der Startpunkt des Abfalls ist dann erreicht, wenn alle Grenzflächenzustände besetzt sind und keine leeren mehr vorhanden sind, die die Barriere weiter stabilisieren könnten. Bei weiterer Erhöhung des E-Feldes oder bei Anlegen einer mechanischen Spannung, die Grenzflächenladungen an der KG induziert, fällt die Barriere stark ab. Φ_1 hingegen bleibt stabil aufgrund einer höheren Dichte an Grenzflächenzuständen. Bei sehr hohen E-Feldern kann es jedoch auch anfangen stark

abzunehmen, wie in Abbildung 89a für 2500 V/cm zu sehen ist. Dies erklärt auch das temperaturabhängige Verhalten von $\Delta R/R_0$. Bei niedrigen Temperaturen ist Φ_2 die dominante Barriere, die hauptsächlich zum Stromtransport beiträgt, was aus der niedrigeren Steigung der Arrheniusplots bei tieferen Temperaturen hervorgeht (s. Abbildung 70). Dadurch sieht der antiproportionale Verlauf von Φ_2 und $\Delta R/R_0$ bei Raumtemperatur sehr ähnlich aus (s. Abbildung 92a). Ab etwa 140 °C, wenn Φ_1 die dominante Barriere wird, da die Temperatur hoch genug ist, um auch Ladungstransport durch diese zu ermöglichen und auch weil Φ_1 eine viel größere Fläche besitzt als Φ_2 (s. Abbildung 75), wird der Verlauf von $\Delta R/R_0$ zunehmend linear und gleicht sich dem Verlauf von Φ_1 antiproportional an (s. Abbildung 92b).

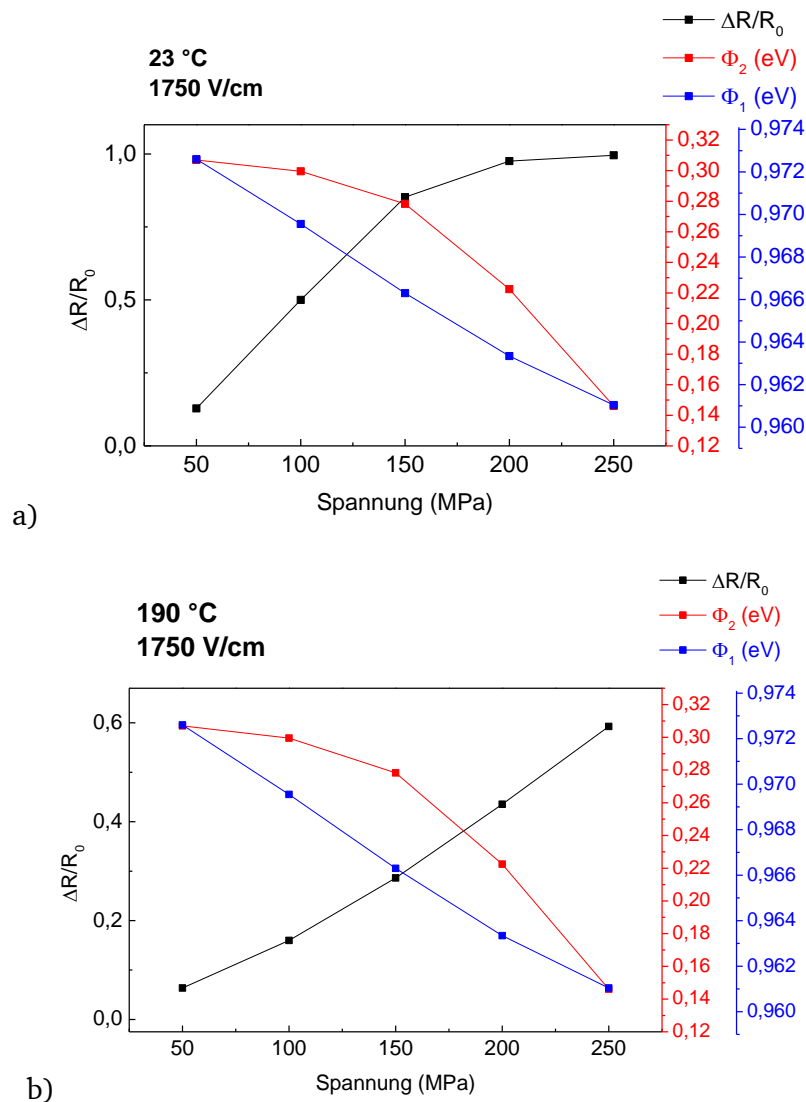


Abbildung 92: Vergleich der Verläufe von Φ_1 und Φ_2 zu $\Delta R/R_0$ bei a) Raumtemperatur und b) 190 °C

7 Degradation

In dieser Arbeit wurde die Anwendung von Varistormaterial als Drucksensor untersucht. Es zeigten sich jedoch Degradationserscheinungen bei Belastungen unter erhöhten Temperaturen bis zu 200 °C. Solche Effekte hätten bei der Benutzung als Drucksensor empfindliche Auswirkungen auf die Messgenauigkeit. In diesem Abschnitt sollte daher analysiert werden, wie sich die Degradation auf die Nutzung als Drucksensor auswirkt, was die Ursachen der Degradation sind und wie eventuell dagegen vorgegangen werden kann.

Für die Untersuchung der Degradationsmechanismen wurde die NNa_x -Komposition benutzt. Der Grund wurde bereits in Abschnitt 2.8.1 eingeführt. Dabei soll eine Ursache für die Degradation die Elektromigration von positiven Ionen zur Korngrenze sein, allen voran Zn. Die sollen über interstitielle Plätze im Gitter leicht diffundieren können. Monovalente Elemente wie Na oder K sollen diese interstitiellen Plätze einnehmen und durch ihre höhere Migrationsenergie blockieren. Dadurch soll der Degradation entgegengewirkt werden.^{78,115,116}

7.1 Ergebnisse

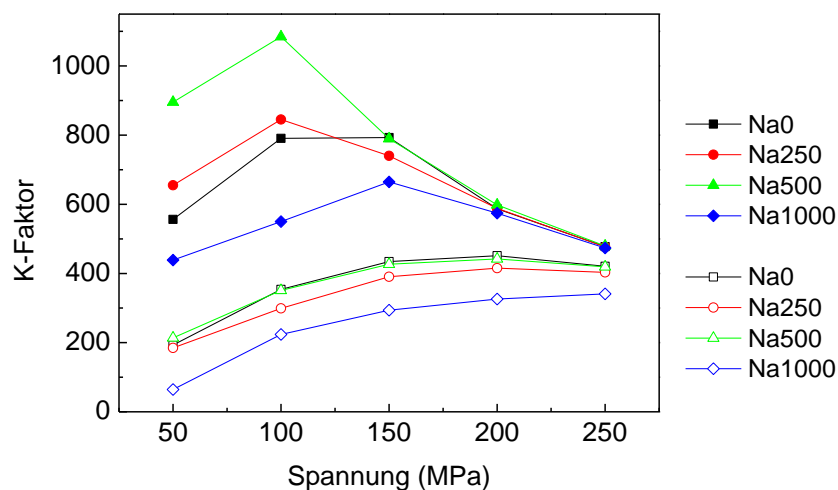


Abbildung 93: K bei Raumtemperatur vor (volle Symbole) und nach (leere Symbole) einem Temperatur-, Strom- und Spannungszyklus für verschiedene Na-Konzentrationen¹³⁶

In Abbildung 93 sind die K der Proben mit den verschiedenen Na-Konzentrationen vor und nach einem Belastungszyklus in Abhängigkeit der Spannung dargestellt. Ein Belastungszyklus bestand darin, die Temperatur von Raumtemperatur bis ~200 °C in 20 °C Schritten zu

erhöhen. Bei jeder Temperatur wurden die Proben mit Spannungen von 2 MPa bis 250 MPa in 50 MPa Schritten und mit Stromdichten bis 1 mA/cm belastet. Es wurde bereits erwähnt, dass die K für unbelastete Proben derselben Komposition stark schwanken können, wie aus Abbildung 97 später ersichtlich wird. Es stellt sich jedoch heraus, dass nach dem Belastungszyklus die K für alle Kompositionen einen ähnlichen Verlauf annehmen. Auch die Absolutwerte nähern sich stark an, besonders für die Kompositionen NNa_0 , NNa_{250} und NNa_{500} . Hier liegt die maximale Abweichung bei 44, während sie vor der Belastung bei 294 lag. Die Maxima haben deutlich abgenommen, sind auch nicht mehr so ausgeprägt wie zuvor und haben sich in Richtung höherer Spannung verschoben. Für die genannten Kompositionen liegen sie nun bei 200 MPa. Für NNa_{1000} liegt das Maximum von K außerhalb des Messbereichs.

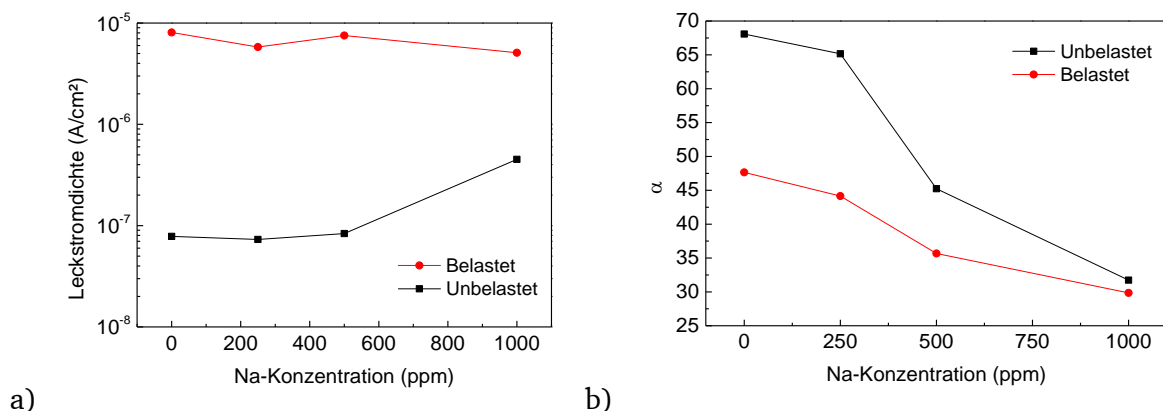


Abbildung 94: a) Leckstromdichte j_L und b) α vor und nach dem Belastungszyklus in Abhängigkeit der Na-Konzentration

Eine wichtige Größe zur Ermittlung der Degradation ist die Leckstromdichte j_L , die bei 80 % der Durchbruchfeldstärke E_B ermittelt wird¹¹⁷. Sie ist in Abbildung 94a für die verschiedenen NNa_x -Kompositionen vor und nach dem Belastungszyklus dargestellt. Es muss beachtet werden, dass die Achse der Stromdichte logarithmisch aufgetragen ist. So steigt j_L für NNa_0 um das ~ 100 -fache, während es für NNa_{1000} lediglich um das 11-fache ansteigt. Die Werte für j_L liegen für Na-Konzentrationen bis 500 ppm vor der Belastung dicht beieinander. NNa_{1000} hingegen besitzt ein ~ 6 -fach höheren j_L verglichen zu den anderen Kompositionen. Nach der Belastung liegen alle j_L im Bereich zwischen $(5 - 8) \times 10^{-6}$ A/cm². Die zu j_L analogen α -Werte sind in Abbildung 94b dargestellt. Hier stellt sich heraus, dass α kontinuierlich mit steigender Na-Konzentration abnimmt. Die Abnahme nach der Belastung ist umso größer, je höher der

Ausgangswert war. So beträgt α nach der Belastung für die Komposition NNa_{1000} noch 94 % des Ausgangswertes, während es für NNa_0 nur noch 70 % sind.

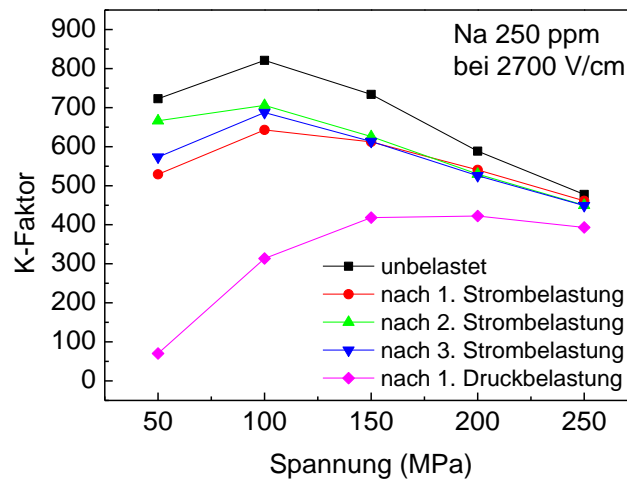


Abbildung 95: Einfluss von Strom- und Druckbeanspruchung bei ~ 200 °C auf K, gemessen bei Raumtemperatur¹³⁶

Um die Auswirkungen der elektrischen und der mechanischen Belastung auf die Degradation besser separieren zu können, wurde in Abbildung 95 eine Probe der Komposition NNa_{250} bei ~ 200 °C nur mit Stromimpulsen (25-Mal mit $\sim 1,25$ mA/cm² für je 2 s) belastet. Danach wurde die Probe abgekühlt, um bei Raumtemperatur die j-E-Charakteristik in Abhängigkeit der mechanischen Spannung aufzuzeichnen. Dieser Zyklus wurde 3-Mal wiederholt. Zum Schluss wurde der Zyklus statt mit Strombelastung mit einer mechanischen Spannung von 250 MPa für 1,5 h durchgeführt. Es zeigt sich, dass nach der ersten Strombelastung sich nicht mehr viel an der Charakteristik des K ändert. Erst mit der Spannungsbelastung ergibt sich das typische Degradationsbild, was auch bereits in Abbildung 93 beobachtet wurde.

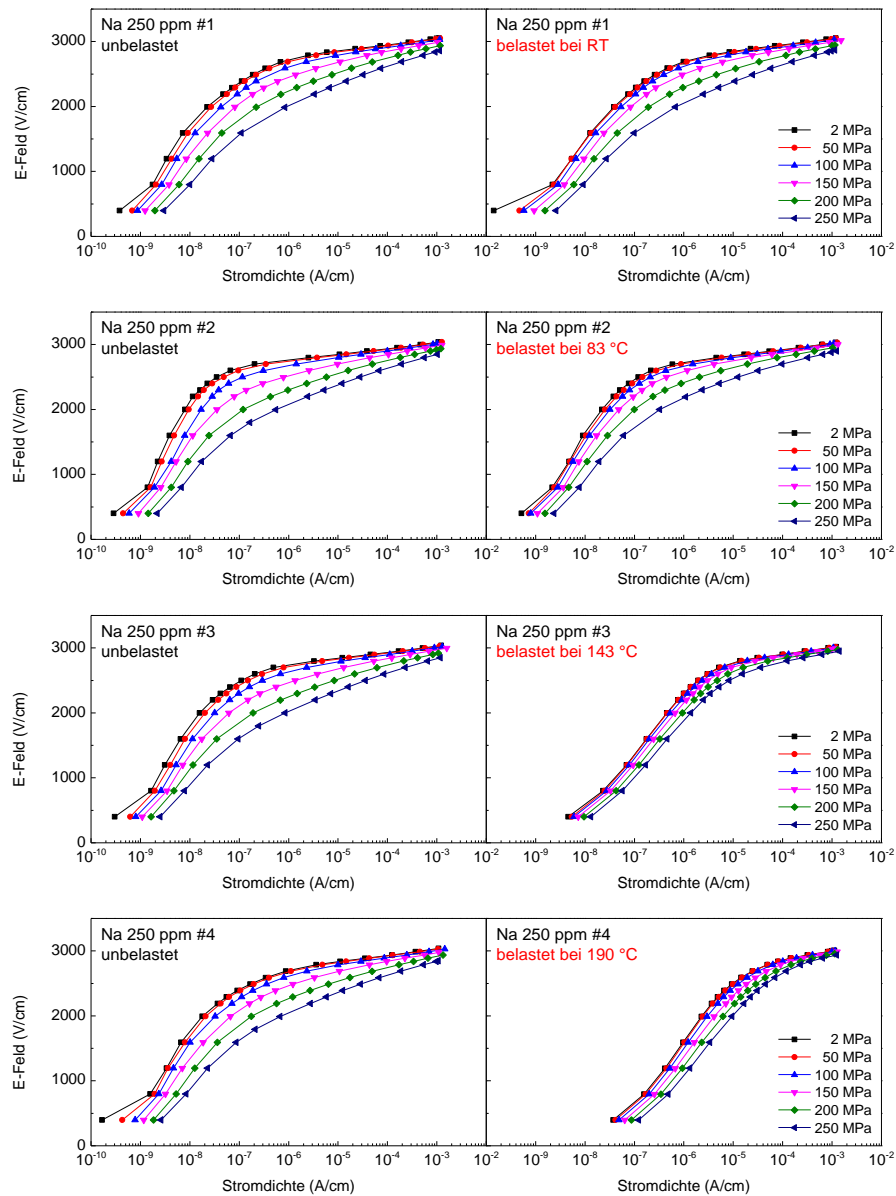


Abbildung 96: j-E-Charakteristik der NNa_{250} -Proben vor und nach Belastung mit mechanischer Spannung bei verschiedenen Temperaturen¹³⁶

Da nun die mechanische Spannungsbelastung als Hauptursache für die Degradation festgestellt wurde, kann nun ermittelt werden, welche Rolle die Temperatur dabei spielt. Dafür wurde dieselbe Spannungsbelastung von 250 MPa für 1,5 h bei unterschiedlichen Temperaturen angelegt. Es wurden wieder Proben der Komposition NNa_{250} benutzt. In Abbildung 96 ist jeweils die j-E-Charakteristik in Abhängigkeit der Spannung vor und nach

der Belastung bei den verschiedenen Temperaturen zu sehen. Mit zunehmender Temperatur verschieben sich die Kurven zu höheren Stromdichten. Auch nimmt der Abstand zwischen den Kurven unterschiedlicher mechanischer Spannung ab. Das heißt, die Änderung der Stromdichte durch eine mechanische Spannung verringert sich. Um dies genauer zu beziffern, sind in Abbildung 97 die K vor und nach der Belastung dargestellt. Es fällt auf, dass die K für dieselbe Komposition vor der Belastung recht unterschiedlich ausfallen. Nach der Belastung ist zu sehen, dass K deutlich abnimmt. Die Abnahme ist bei kleineren Spannungen größer. Ab 143 °C scheint die Degradation ihr Maximum erreicht zu haben. So sieht die Kurve für 143 °C und 190 °C sehr ähnlich aus. Die Ursache für die Degradation kann somit auf mechanische Spannung zurückgeführt werden, die umso stärker ausfällt, je höher die Temperatur ist und ab einer gewissen Temperatur von höchstens 143 °C schreitet die Degradation nicht mehr weiter voran.

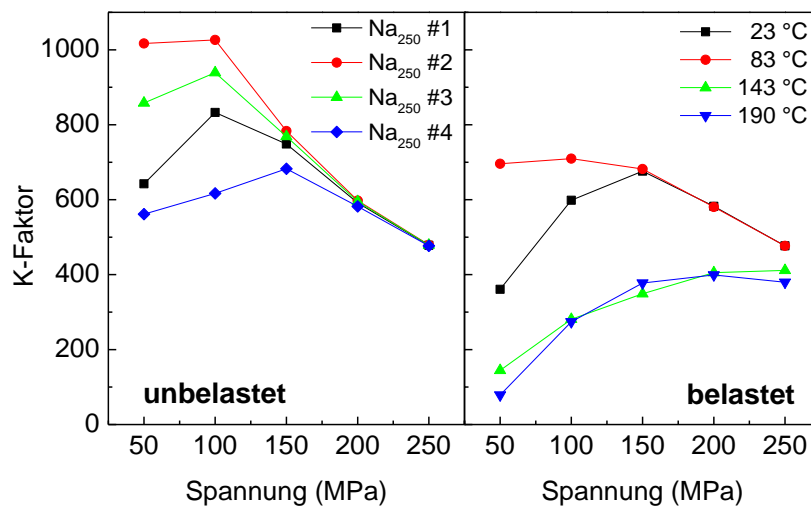


Abbildung 97: K für NNa₂₅₀-Proben vor und nach Belastungen bei bestimmten Temperaturen

Wie in Abbildung 98 zu sehen ist, zeigt sich dieses Verhalten bei 143 °C für alle Na-Konzentrationen der Komposition NNa_x.

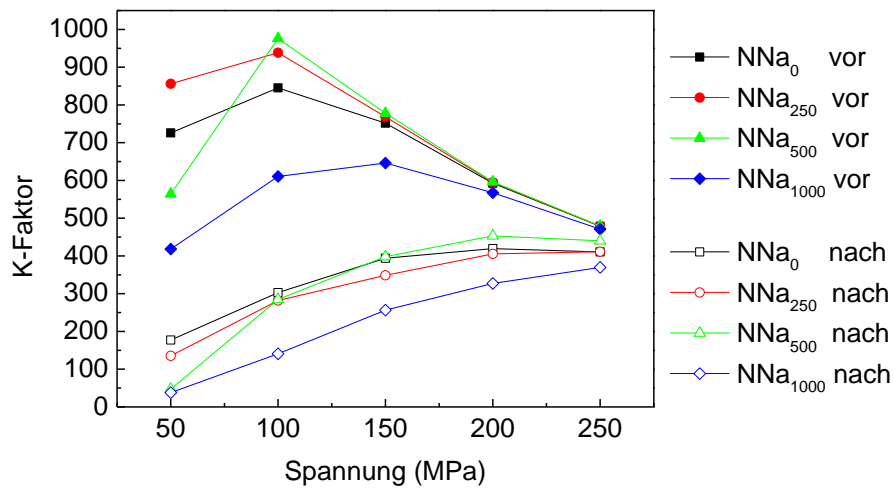


Abbildung 98: K vor und nach der Belastung mit mechanischer Spannung bei 143 °C für Proben verschiedener Na-Konzentration

Mit den bisherigen Ergebnissen wurde der makroskopische Einfluss der Degradation untersucht und die Ursache auf die Druckbelastung zurückgeführt. Nun soll der mikroskopische Einfluss auf die Barrierenhöhe untersucht werden. Da das Degradationsverhalten aller Kompositionen ähnlich verläuft, wurde der Einfluss der Degradation auf die Barrierenhöhe an der Komposition NNa_0 stellvertretend analysiert. Für die Degradation wurde die Probe bis 190 °C mit Last- und Stromzyklen belastet, wie für Abbildung 93 bereits beschrieben. Die Ergebnisse der beiden Barrierenhöhen Φ_1 und Φ_2 vor und nach der Belastung sind in Abbildung 99 in Abhängigkeit der mechanischen Spannung und für verschiedene E-Felder zusammengefasst. Für Φ_1 ist kaum eine Änderung festzustellen. Sowohl im unbelasteten als auch im belasteten Zustand zeigt Φ_1 einen nahezu linearen Verlauf. Auch die absolute Höhe der Barriere bleibt ähnlich. Die größte Änderung durch die Belastung für Φ_1 wurde für 2500 V/cm festgestellt und beträgt 2,9 %. Für Φ_2 wurde die größte Änderung für 1250 V/cm festgestellt und liegt bei 70 %. Generell ist die Änderung für Φ_2 sehr ausgeprägt. Während Φ_2 der unbelasteten Probe zu Beginn linear verläuft und ab einer gewissen Spannung anfängt stark abzunehmen, verläuft Φ_2 der belasteten Probe von Beginn an abnehmend. Für E-Felder kleiner 2000 V/cm liegen die Anfangswerte nach der Belastung von Φ_2 niedriger als die Endwerte (bei 250 MPa) vor der Belastung. Ab 2000 V/cm ist dies umgekehrt. Es scheint so, als wären die Kurven der belasteten Probe die Fortsetzung der unbelasteten Kurven.

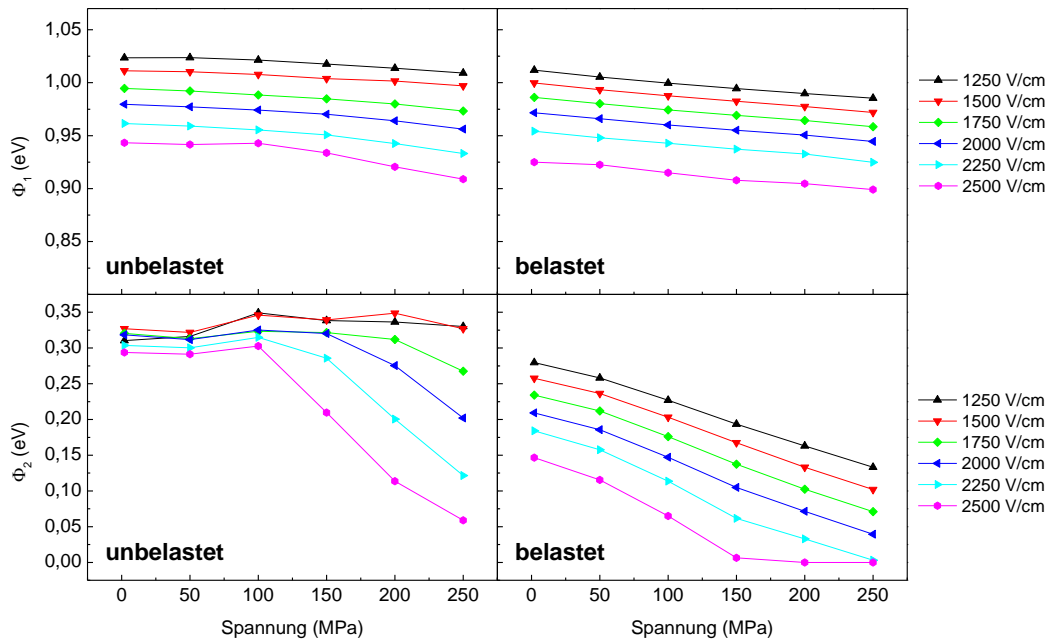


Abbildung 99: Barrierenhöhen in Abhängigkeit der Spannung der Komposition NNa_0 vor und nach Druck- und Temperaturbelastung¹³⁶

7.2 Diskussion

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass elektrische und mechanische Belastungen bei erhöhten Temperaturen zu deutlichen Änderungen der elektrischen Charakteristik der Varistoren führen, die danach noch bei Raumtemperatur zurückbleiben. Im Allgemeinen erhöht sich j_L erheblich, wodurch gleichzeitig auch α stark abnimmt. Die relative Änderung dieser Werte nimmt dabei mit steigender Na-Konzentration ab. Diese Aussage kann jedoch irreführend sein, da bereits die Ausgangswerte von j_L und α für höhere Na-Konzentrationen niedriger liegen (s. Abbildung 94). So liegt beispielsweise der α Wert für NNa_0 nach der Degradation mit ~ 47 dennoch deutlich über den degradierten Wert von NNa_{1000} von ~ 30 . Die Änderung dieser Werte hat auch einen direkten Einfluss auf K . Unabhängig von der Ausgangskonzentration an Na degradieren alle Proben ähnlich. So ist der Verlauf von K vor der Degradation für die verschiedenen Na-Konzentrationen unterschiedlich, danach jedoch verlaufen die Kurven nahezu parallel und haben einen ähnlichen Wert (s. Abbildung 93).

Durch vergleichbare Degradationsversuche bei derselben Temperatur einmal mit Strom und einmal mit mechanischer Spannung, konnte gezeigt werden, dass die mechanische Spannung für diese Art der Degradation verantwortlich ist (s. Abbildung 95). Mit Spannungsversuchen

bei unterschiedlichen Temperaturen konnte zudem festgestellt werden, dass ab spätestens 143 °C die Degradation am größten ist und danach kaum Änderungen beim K auftreten. Es kann also der Schluss gezogen werden, dass der Strom und auch die Na-Konzentration keinen nachweisbaren Einfluss auf diese Art von Degradation haben. Somit kann Elektromigration, verursacht durch eine angelegte elektrische Spannung, als primäre Ursache ausgeschlossen werden. Denn für die Degradation durch Elektromigration müsste zumindest der Strom eine Rolle spielen oder die Na-Dotierung Abhilfe schaffen.^{78,115,116} Dadurch lässt sich folgern, dass die mechanische Spannung bei erhöhter Temperatur zu irreversiblen Änderungen im Material führt. Es muss sich um eine Änderung handeln, die ab 140 °C nicht mehr zunimmt. Es könnte sich dabei um induzierte Spannungen im Material handeln. Hier würde besonders die Korngrenzphase in Frage kommen, die bereits bei 740 °C⁷⁰ in die Schmelze übergeht, was nahe legt, dass sie auch bei Temperaturen um 140 °C bei 250 MPa sich verformen kann. Bei Wegnahme der Last und Abkühlen würden dadurch Spannungen im Material entstehen. Diese Theorie wird dadurch bestätigt, dass nun Φ_1 und Φ_2 sich nach der Degradation so verhalten, als würde eine mechanische Vorlast auf den Proben anliegen, die in etwa 250 MPa entspricht (s. Abbildung 99).

Da nach der Degradation K für alle Kompositionen ähnlich verläuft und sich bei weiterer Belastung nicht mehr stark ändert, würde sich für die Anwendung als Drucksensor anbieten, alle Bauteile vor der Nutzung künstlich zu degradieren. Nach der Degradation sind die K mit bis zu ~400 immer noch sehr hoch verglichen zu konventionellen Sensoren.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit ermöglichte ein umfassendes Bild von Einflussfaktoren auf die Charakteristik von Varistoren zu geben. Dies ist besonders wichtig, da somit Verbindungen zwischen den einzelnen Parametern gezogen werden konnten, da viele davon sich gegenseitig beeinflussen oder im Wechselspiel andere Auswirkungen haben als im Einzelnen. Als Beispiel wäre da genannt, die Konzentration von Sb_2O_3 , bei deren Abnahme sich die Varistoreigenschaften (Durchbruchfeld E_B , Leckstromdichte j_L und Nichtlinearitätskoeffizient α) verschlechtert haben. Die Konzentration von Sb_2O_3 hat dabei nicht nur eine Auswirkung, die zu den genannten Änderungen führt. Durch die Kombination unterschiedlicher Charakterisierungsmöglichkeiten konnte festgestellt werden, dass die Variation der Sb_2O_3 -Konzentration direkte Auswirkung auf die Kornmorphologie, die Korngrenzeigenschaften und die Korngröße hat. Diese wiederum tragen alle zu einer Änderung der Varistorcharakteristik bei. Durch eine höhere Sb_2O_3 -Konzentration nehmen dabei die mittlere Korngröße und die Anzahl an Zwillingskorngrenzen zu. Durch Vierletermessung einzelner Korngrenzen hat sich herausgestellt, dass die Zwillingskorngrenzen keine Doppel-Schottky-Barrieren aufweisen. Zudem ergab die Messung, dass es im Allgemeinen eine breite Verteilung an Barrierenhöhen gibt und dass die Barrieren asymmetrisch sind. Letzteres konnte mit Elektrolumineszenzmessungen bekräftigt werden. Diese ermöglichten das Visualisieren der Strompfade durch das Material. Es zeigte sich, dass die Strompfade von der Polarität abhängen, was bedeutet, dass bei Änderung der Polarität der Strom einen anderen Pfad durch das Material wählen kann. Die Perkolation des Stromes durch den Varistor stellt ein statistisches Problem dar. So führt jegliche Art von Inhomogenität zu einer Abnahme der Varistorcharakteristik.⁹⁷ Inhomogenität lässt sich dabei am besten durch die Varianz oder die Standardabweichung von Eigenschaften, wie der Korngröße oder der Barrierenhöhe beschreiben. Diese haben Einfluss auf die lokale Leitfähigkeit im Material. Der Strom fließt dabei entlang den Pfaden mit dem geringsten Widerstand. Je inhomogener das Material, desto größer der Leckstrom, da die Wahrscheinlichkeit für einen durchgehend gut leitenden Pfad steigt. Versuche mit der Probendimension haben gezeigt, dass bei Unterschreiten einer gewissen Probengröße der Leckstrom schlagartig steigt. Dies kann damit begründet werden, dass bei kleineren Proben die Standardabweichung der Eigenschaften steigt und die Existenz eines günstigen Perkulationspfads geringer Leitfähigkeit für den Strom wahrscheinlicher wird. Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war es Schadensmechanismen und den Einfluss von Poren in Verbindung zu bringen. Letzteres ist kaum bekannt in der Literatur, obwohl die

Charakterisierung der Mikrostruktur kommerzieller Varistoren gezeigt hat, dass Poren in der Größenordnung von $100\text{ }\mu\text{m}$ im Material vorhanden sind. Die Impulsbelastungen hoher elektrischer Energie haben gezeigt, dass es zu unterschiedlichen Ausfallerscheinungen der Varistoren kommen kann. Sie können mechanisch brechen oder aufgrund von Überhitzung entlang von Strompfaden schmelzen. Eine Kombination von beidem ist auch möglich. Der Einfluss von Poren wurde nun an Proben untersucht, in denen durch ein spezielles Verfahren künstlich Poren in das Material eingebracht worden sind, die der Größenordnung von realen Poren entsprachen. Es stellte sich durch Thermographie- und Elektrolumineszenzaufnahmen heraus, dass sich der Strom besonders entlang der Flanken der Poren konzentriert. Dies kann zu der typischen Ausfallerscheinung der Schmelzpfade führen, da der Stromfluss zu einer lokalen Temperaturerhöhung führt, was wiederum den Widerstand lokal senkt und zu weiterer Konzentration des Stroms beiträgt. Dieser lawinenartige Prozess kann soweit führen, dass das Material aufschmilzt oder verdampft.^{100,119,173} Auch wenn die Ströme nicht so hoch sind, dass es zum Aufschmelzen kommt, kann die hohe lokale Stromdichte für Degradation durch Elektromigration sorgen. Bei höheren Energieeinträgen durch kurze elektrische Impulse entstehen hohe mechanische Kräfte. Diese führen bei Keramiken umso früher zum Bruch, je größer die Defekte im Material sind. Die Studie an Poren konnte somit zeigen, dass es durchaus wichtig ist, diesen Aspekt bei der Herstellung nicht außer Acht zu lassen. Die Vermutung liegt nahe, dass die großen Poren in den kommerziellen Varistoren durch die Herstellung über Granulate mit hohem Polymeranteil herrühren. Granulate, die ausschließlich aus Polymer bestehen, könnten beim Sinterprozess verbrennen und Poren in ihrer Größe hinterlassen. Hier würde sich empfehlen, die Granulatgröße oder den Polymeranteil zu verringern.

Hauptaufgabe dieser Arbeit bestand vor allem darin den Einfluss einer mechanischen Spannung auf das Varistorverhalten zu analysieren und in dem Zusammenhang die Möglichkeit, Varistormaterial als Drucksensor zu benutzen, umfassend zu untersuchen. Es existierte bereits ein Patent von 1979 Varistormaterial als Drucksensor zu benutzen,³ jedoch fehlen spezifische Angaben zur Anwendbarkeit und auch jegliche physikalische Erklärung, die dieses Phänomen beschreibt. Andere vereinzelte Arbeiten versuchten ein physikalisches Modell zu liefern, betrachteten aber den Einfluss einer mechanischen Spannung negativ auf das Varistorverhalten und stellten keine Verbindung zu einem Drucksensor her.⁴ Letztere nannten als Ursache den Einfluss der Piezoelektrizität von ZnO auf die Doppel-Schottky-Barrieren. Zur Überprüfung und zur besseren Modellbildung wurden erstmals temperaturabhängige mechanische und elektrische Versuche an polykristallinem

Varistormaterial durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass sich die Leitfähigkeit sensibel mit der mechanischen Spannung ändert. Dies äußerte sich durch eine deutliche Steigerung von j_L mit der Spannung. Der Grund ist ein Zusammenspiel aus dem Einfluss der Piezoelektrizität auf die Barrierenhöhen und eine damit einhergehende Zunahme der Inhomogenität. Denn je nach Orientierungskombination der kristallographischen Ausrichtung der Körner zur Korngrenze und zum Spannungstensor können die Barrieren sinken, steigen oder unbeeinflusst bleiben. So wird auch hier die Wahrscheinlichkeit, ähnlich wie oben beschrieben, für einen gut leitenden Perkolationspfad für den Strom steigen, wodurch j_L zunimmt. In dieser Arbeit wurden auch erstmals die K-Faktoren für Varistoren ermittelt. Diese sind eine Leistungszahl für Druck- bzw. Dehnungssensoren, die angibt, wie empfindlich sich der Widerstand mit der mechanischen Spannung bzw. Dehnung ändert. Es hat sich herausgestellt, dass diese bei den hier benutzten Varistoren Werte bis zu 1100 erreichen können und somit deutlich über den besten kommerziell eingesetzten Sensoren liegen, deren K nur bis maximal 200 reichen. Da der Stromtransportmechanismus im Varistor über die Barrieren thermisch aktiviert ist, nimmt K mit steigender Temperatur ab, da die Änderung der Leitfähigkeit durch die mechanische Spannung einen geringeren Einfluss ausübt. Dennoch reichen die Werte bei 200 °C bis zu 400. Die temperaturabhängigen Messungen ermöglichten zudem, die Barrierenhöhen mittels der Arrheniusauftragung zu ermitteln. Es zeigten sich zwei unterschiedliche Barrieren, deren Werte im unbelasteten Zustand bei $\Phi_1 \sim 1$ eV und $\Phi_2 \sim 0,4$ eV liegen. Die niedrigere Barriere Φ_2 bestimmt den Stromtransport hauptsächlich bis etwa 120 °C, danach dominiert Φ_1 . Die Abhängigkeiten bezüglich des E-Feldes und der mechanischen Spannung fallen auch unterschiedlich aus. Während sich Φ_1 kaum ändert und nur linear mit dem E-Feld und der Spannung abfällt, sinkt Φ_2 ab einer gewissen Kombination aus E-Feld und Spannung rapide ab. Dies deutet auf qualitativ unterschiedliche Korngrenzen hin, die sich in der Anzahl an Grenzflächenzuständen unterscheiden. Die Grenzflächenzustände können dabei den Einfluss von dem E-Feld bzw. den Piezoladungen bis zu einer gewissen Höhe kompensieren und somit die Barrierenhöhe stabil halten. Φ_2 hätte demnach eine geringere Grenzflächenzustandsdichte, was für den früheren Zusammenbruch der Barriere spricht, während Φ_1 noch ausreichend Zustände besitzt, die es bis zu den hier benutzten E-Feldern und Spannungen stabilisieren können.

Bei den spannungs- und temperaturabhängigen Messungen stellte sich heraus, dass die verschiedenen Proben alle ähnlich degradieren. Es konnte ausgeschlossen werden, dass die Ursache eine angelegte elektrische Spannung bzw. ein angelegter elektrischer Strom ist. Stattdessen genügt eine mechanische Spannung bei erhöhter Temperatur, um diese

Degradation auszulösen. Ab 140 °C geht dabei die Degradation in die Sättigung und K ändert sich kaum noch bei höheren Temperaturen. Als Grund werden induzierte Spannungen angenommen, die nach dem Abkühlen im Material verbleiben. Diese beeinflussen die Barrieren ähnlich einer angelegten Spannung. Um dieses Problem zu umgehen, würde sich empfehlen, das Material vor dem Einsatz als Drucksensor künstlich zu degradieren, indem sie über den Einsatzbereich hinaus belastet werden. Des Weiteren könnten texturierte Varistorkeramiken nützlich sein, um interne Spannungen im Material aufgrund der anisotropen Eigenschaften von ZnO zu vermeiden. Zusätzlich wäre es möglich die Korngrenzen in Richtung des Stromflusses so anzuordnen, dass die benachbarten Körner parallel orientiert wären und so den maximalen tensoriellen Piezobeitrag in Richtung der angelegten Spannung aufweisen. Ähnlich würden auch ZnO-Bikristalle mit entsprechender Orientierung und einer Korngrenzphase, wie im Varistormaterial, in Frage kommen.

Literaturverzeichnis

- ¹ M. Matsuoka, T. Masuyama, and Y. Iida, Japanese Journal of Applied Physics **8**, 1275 (1969).
- ² J. Wong and F. P. Bundy, Applied Physics Letters **29**, 49 (1976).
- ³ J. Wong and F. P. Bundy, U.S. patent 4,155,262 (22 May 1979).
- ⁴ P. M. Verghese and D. R. Clarke, Journal of Applied Physics **87**, 4430 (2000).
- ⁵ D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, Physical Review Letters **82**, 2552 (1999).
- ⁶ C. G. Van de Walle, Physical Review Letters **85**, 1012 (2000).
- ⁷ D. C. Look, G. C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpijumnong, S. B. Zhang, and K. Nordlund, Physical Review Letters **95** (2005).
- ⁸ V. Srikant and D. R. Clarke, Journal of Applied Physics **83**, 5447 (1998).
- ⁹ Y. Sato, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, Journal of the American Ceramic Society **90**, 337 (2007).
- ¹⁰ F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, Physical Review B (Condensed Matter) **56** (1997).
- ¹¹ M. W. Allen, P. Miller, R. J. Reeves, and S. M. Durbin, Applied Physics Letters **90**, 062104 (2007).
- ¹² D. R. Clarke, Journal of the American Ceramic Society **82**, 485 (1999).
- ¹³ F. Greuter, R. S. Perkins, and M. Holzer, Cigré Technical Brochure **Evaluation of Stresses of surge arresters and appropriate test procedure** (2009).
- ¹⁴ T. K. Gupta, Journal of the American Ceramic Society **73**, 1817 (1990).
- ¹⁵ M. Matsuoka, Japanese Journal of Applied Physics **10**, 736 (1971).
- ¹⁶ L. M. Levinson and H. R. Philipp, Journal of Applied Physics **46**, 1332 (1975).
- ¹⁷ W. G. Morris, Journal of Vacuum Science & Technology **13**, 926 (1976).
- ¹⁸ J. D. Levine, Critical Reviews in Solid State Sciences **5** (1975).
- ¹⁹ P. R. Emtage, Journal of Applied Physics **48**, 4372 (1977).
- ²⁰ K. Eda, Journal of Applied Physics **49**, 2964 (1978).
- ²¹ P. L. Hower and T. K. Gupta, Journal of Applied Physics **50**, 4847 (1979).
- ²² G. D. Mahan, L. M. Levinson, and H. R. Philipp, Journal of Applied Physics **50**, 2799 (1979).
- ²³ R. Einzinger, Applied Surface Science **1**, 329 (1978).
- ²⁴ R. Einzinger, Grain Boundaries in Semiconductors. Proceedings of the Materials Research Society Annual Meeting, 343 (1982).
- ²⁵ J. Bernasconi, S. Strassler, B. Knecht, H. P. Klein, and A. Menth, Solid State Communications **21**, 867 (1977).
- ²⁶ G. E. Pike, Grain Boundaries in Semiconductors. Proceedings of the Materials Research Society Annual Meeting, 369 (1982).

-
- 27 K. Eda, Grain Boundaries in Semiconductors. Proceedings of the Materials Research Society Annual Meeting, 381 (1982).
- 28 G. Blatter and F. Greuter, Physical Review B **33**, 3952 (1986).
- 29 L. M. Levinson and H. R. Philipp, American Ceramic Society Bulletin **65**, 639 (1986).
- 30 F. Greuter and G. Blatter, Semiconductor Science and Technology **5**, 111 (1990).
- 31 F. Greuter, Solid State Ionics **75**, 67 (1995).
- 32 J. P. Gambino, W. D. Kingery, G. E. Pike, H. R. Philipp, and L. M. Levinson, Journal of Applied Physics **61**, 2571 (1987).
- 33 R. A. Winston and J. F. Cordaro, Journal of Applied Physics **68**, 6495 (1990).
- 34 S. Tanaka and K. Takahashi, in *Electroceramics in Japan I; Vol. 157-1*, edited by N. Mizutani, K. Shinozaki, N. Kamehara, and T. Kimura (Trans Tech Publications, Clausthal Zellerfe, 1999), p. 241.
- 35 F. Ernst, O. Kienzle, and M. Ruhle, Journal of the European Ceramic Society **19**, 665 (1999).
- 36 L. M. Levinson, in *Ceramic Materials for Electronics*, 3 ed., edited by R. C. Buchanan (Marcel Dekker, Inc., New York, 2004), p. 431.
- 37 G. E. Pike, S. R. Kurtz, P. L. Gourley, H. R. Philipp, and L. M. Levinson, Journal of Applied Physics **57**, 5512 (1985).
- 38 G. Blatter and F. Greuter, Physical Review B **34**, 8555 (1986).
- 39 R. Einzinger, Annual review of materials science. Vol.17, 299 (1987).
- 40 S. T. Li, Y. Yang, and L. Zhang, in *A new method for studying the conduction mechanism of ZnO-based varistor ceramics*, 2008, p. 384.
- 41 L. Sheng-Tao, Y. Yan, Z. Le, C. Peng-Fei, and L. Jian-Ying, Chinese Physics Letters **26**, 077201 (2009).
- 42 J. Bernasconi, H. P. Klein, B. Knecht, and S. Strassler, Journal of Electronic Materials **5**, 473 (1976).
- 43 J. Wong, Journal of Applied Physics **46**, 1653 (1975).
- 44 A. T. Santhanam, T. K. Gupta, and W. G. Carlson, Journal of Applied Physics **50**, 852 (1979).
- 45 D. R. Clarke, Journal of Applied Physics **49**, 2407 (1978).
- 46 P. Bueno, J. Varela, and E. Longo, Journal of the European Ceramic Society **28**, 505 (2008).
- 47 E. Olsson and G. L. Dunlop, Journal of Applied Physics **66**, 3666 (1989).
- 48 M. Tao, B. Ai, O. Dorlanne, and A. Loubiere, Journal of Applied Physics **61**, 1562 (1987).
- 49 C. Ze-Chun, W. Ru-Jun, and S. Run-Sheng, Materials Science & Engineering B (Solid-State Materials for Advanced Technology) **B22**, 261 (1994).
- 50 C. Leach, Acta Materialia **53**, 237 (2005).
- 51 F. Stucki and F. Greuter, Applied Physics Letters **57**, 446 (1990).

-
- 52 P. R. Bueno, E. R. Leite, M. M. Oliveira, M. O. Orlandi, and E. Longo, *Applied Physics Letters* **79**, 48 (2001).
- 53 N. Daneu, S. Bernik, and A. Recnik, *Journal of Physics: Conference Series* **326**, 012003 (16 pp.) (2011).
- 54 B. A. Haskell, S. J. Souri, and M. A. Helfand, *Journal of the American Ceramic Society* **82**, 2106 (1999).
- 55 K. Eda, *Electrical Insulation Magazine*, IEEE **5**, 28 (1989).
- 56 J. K. Tsai and T. B. Wu, *Materials Letters* **26**, 199 (1996).
- 57 J. K. Tsai and T. B. Wu, *Journal of Applied Physics* **76**, 4817 (1994).
- 58 C. W. Nahm, *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials* **150**, 32 (2008).
- 59 C. W. Nahm, *Ceramics International* **35**, 3435 (2009).
- 60 C. W. Nahm, *Journal of Alloys and Compounds* **490**, L52 (2010).
- 61 C. W. Nahm, *Journal of Alloys and Compounds* **505**, 657 (2010).
- 62 W. C. Long, J. Hu, J. Liu, J. L. He, and R. Zong, *Journal of the American Ceramic Society* **93**, 2441 (2010).
- 63 J. W. Fan and R. Freer, *Journal of Applied Physics* **77**, 4795 (1995).
- 64 Z. J. Peng, C. B. Wang, L. J. Gauckler, and H. Z. Miao, *Key Engineering Materials* **368**, 479 (2008).
- 65 W. G. Carlson and T. K. Gupta, *Journal of Applied Physics* **53**, 5746 (1982).
- 66 W. C. Long, J. Hu, J. Liu, and J. L. He, *Materials Letters* **64**, 1081 (2010).
- 67 F. Oba, Y. Sato, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, and T. Sakuma, *Journal of the American Ceramic Society* **86**, 1616 (2003).
- 68 N. Daneu, A. Rečnik, and S. Bernik, *Journal of the American Ceramic Society* **86**, 1379 (2003).
- 69 J. Kim, T. Kimura, and T. Yamaguchi, *Journal of the American Ceramic Society* **72**, 1390 (1989).
- 70 J. Kim, T. Kimura, and T. Yamaguchi, *Journal of the American Ceramic Society* **72**, 1541 (1989).
- 71 D. Xu, L. Shi, Z. Wu, Q. Zhong, and X. Wu, *Journal of the European Ceramic Society* **29**, 1789 (2009).
- 72 C.-H. Kim and J.-H. Kim, *Journal of the European Ceramic Society* **24**, 2537 (2004).
- 73 J. Wong, *Journal of Applied Physics* **51**, 4453 (1980).
- 74 Y.-W. Lao, S.-T. Kuo, and W.-H. Tuan, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **20**, 234 (2009).
- 75 S. N. Bai and T. Y. Tseng, *Journal of Applied Physics* **74**, 695 (1993).
- 76 T. K. Gupta and W. D. Straub, *Journal of Applied Physics* **68**, 845 (1990).
- 77 M. Takada and S. Yoshikado, *Journal of the European Ceramic Society* **30**, 531 (2010).
- 78 T. K. Gupta and W. G. Carlson, *Journal of Materials Science* **20**, 3487 (1985).
-

-
- 79 H.-Q. Shao, X.-H. Gao, and Z.-C. Cao, *Journal of the European Ceramic Society* **17**, 55 (1997).
- 80 T. Takemura, M. Kobayashi, Y. Takada, and K. Sato, *Journal of the American Ceramic Society* **69**, 430 (1986).
- 81 W. Heywang, K. Lubitz, and W. Wersing, *Piezoelectricity: evolution and future of a technology*, Vol. 114 (Springer, 2008).
- 82 B. Jaffe, W. R. Cook, and H. L. Jaffe, *Piezoelectric ceramics* (Academic Press, 1971).
- 83 C. Wood and D. Jena, *Polarization Effects in Semiconductors: From Ab Initio Theory to Device Applications* (Springer, 2007).
- 84 S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices* (John Wiley & Sons, 2006).
- 85 A. Rockett, *The materials science of semiconductors* (Springer, 2007).
- 86 Y. Zhang, Y. Liu, and Z. L. Wang, *Advanced Materials* **23**, 3004 (2011).
- 87 Z. L. Wang and W. Wu, *National Science Review* **1**, 62 (2014).
- 88 Z. L. Wang, *Advanced Materials* **19**, 889 (2007).
- 89 J. Zhou, Y. Gu, P. Fei, W. Mai, Y. Gao, R. Yang, G. Bao, and Z. L. Wang, *Nano Letters* **8**, 3035 (2008).
- 90 J. Shi, M. B. Starr, and X. D. Wang, *Advanced Materials* **24**, 4683 (2012).
- 91 X. Wang, J. Song, J. Liu, and Z. L. Wang, *Science* **316**, 102 (2007).
- 92 D. F. Crisler, J. J. Cupal, and A. R. Moore, *Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers* **56**, 225 (1968).
- 93 I. B. Kobiakov, *Solid State Communications* **35**, 305 (1980).
- 94 T. K. Gupta, M. P. Mathur, and W. G. Carlson, *Journal of Electronic Materials* **6**, 483 (1977).
- 95 R. Baraki, N. Novak, T. Frömling, T. Granzow, and J. Rödel, *Applied Physics Letters* **105**, 111604 (2014).
- 96 J. He, R. Zeng, Q. Chen, S. Chen, Z. Guan, S.-W. Han, and H.-G. Cho, *Power Delivery, IEEE Transactions on* **19**, 138 (2004).
- 97 C.-W. Nan and D. R. Clarke, *Journal of the American Ceramic Society* **79**, 3185 (1996).
- 98 A. Vojta, Q. Z. Wen, and D. R. Clarke, *Computational Materials Science* **6**, 51 (1996).
- 99 M. Bartkowiak, G. D. Mahan, F. A. Modine, M. A. Alim, R. Lauf, and A. McMillan, *Journal of Applied Physics* **80**, 6516 (1996).
- 100 H. Wang, M. Bartkowiak, F. A. Modine, R. B. Dinwiddie, L. A. Boatner, and G. D. Mahan, *Journal of the American Ceramic Society* **81**, 2013 (1998).
- 101 F. Greuter, T. Christen, and J. Glatz-Reichenbach, *Electronically Based Microstructural Characterization II. Symposium*, 235 (1998).
- 102 P. Emtage, *Journal of Applied Physics* **50**, 6833 (1979).
- 103 C. Liu, *Foundations of MEMS* (Pearson Education India, 2006).
- 104 S. S. Kumar and B. D. Pant, *Microsystem Technologies* **20**, 1213 (2014).
- 105 M. L. Cohen and T. Bergstresser, *Physical Review* **141**, 789 (1966).

-
- 106 W. Brückner, W. Moldenhauer, and D. Hinz, *physica status solidi (a)* **59**, 713 (1980).
- 107 K. Sato, Y. Takada, T. Takemura, and M. Ototake, *Journal of Applied Physics* **53**, 8819 (1982).
- 108 T. K. Gupta and W. G. Carlson, *American Ceramic Society Bulletin* **60**, 399 (1981).
- 109 T. Gupta and W. Carlson, *Journal of Applied Physics* **53**, 7401 (1982).
- 110 D. G. Thomas, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **3**, 229 (1957).
- 111 D. G. Thomas, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **9**, 31 (1959).
- 112 W. D. Kingery, *Introduction to ceramics*, Second ed. (John Wiley & Sons, 1960).
- 113 R. Lindner, D. Campbell, and A. Askerström, *Acta Chem. Scand* **6**, 457 (1952).
- 114 W. Moore and E. Williams, *Discuss. Faraday Soc.* **28**, 86 (1959).
- 115 D. J. Binks and R. W. Grimes, *Journal of the American Ceramic Society* **76**, 2370 (1993).
- 116 T. K. Gupta and A. C. Miller, *Journal of Materials Research* **3**, 745 (1988).
- 117 *ABB Application Guidelines*, Vol. 4 (ABB Switzerland Ltd, 2009).
- 118 K. Eda, *Journal of Applied Physics* **56**, 2948 (1984).
- 119 M. Bartkowiak, M. G. Comber, and G. D. Mahan, *IEEE Transactions on Power Delivery* **16**, 591 (2001).
- 120 A. Vojta and D. R. Clarke, *Journal of the American Ceramic Society* **80**, 2086 (1997).
- 121 S. P. Cowman and R. Puyane, (US Patent 5235310 A (1993)).
- 122 R. Puyane, *Journal of Materials Processing Technology* **55**, 268 (1995).
- 123 R. Asthana, A. Kumar, and N. B. Dahotre, *Materials processing and manufacturing science* (Butterworth-Heinemann, 2006).
- 124 R. E. Chinn, *Ceramography: preparation and analysis of ceramic microstructures* (ASM International, 2002).
- 125 A. Nevsad, M. Hofstätter, P. Supancic, R. Danzer, and C. Teichert, *Journal of the European Ceramic Society* **34**, 1963 (2014).
- 126 A. Lund, S. Shimada, and M. Shiotani, *Principles and applications of ESR spectroscopy* (Springer Science & Business Media, 2011).
- 127 A. O. Ankiewicz, M. C. Carmo, N. A. Sobolev, W. Gehlhoff, E. M. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Journal of Applied Physics* **101**, 024324 (2007).
- 128 J. A. Weil and J. R. Bolton, *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications* (John Wiley & Sons, 2007).
- 129 R. Baraki, P. Zierep, E. Erdem, S. Weber, and T. Granzow, *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 115801 (2014).
- 130 S. Stoll and A. Schweiger, *Journal of Magnetic Resonance* **178**, 42 (2006).
- 131 J. Anderson and G. V. d. W. Chris, *Reports on Progress in Physics* **72**, 126501 (2009).
- 132 M. S. Ramanachalam, A. Rohatgi, W. B. Carter, J. P. Schaffer, and T. K. Gupta, *Journal of Electronic Materials* **24**, 413 (1995).

-
- 133 U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoc, *Journal of Applied Physics* **98**, 041301 (2005).
- 134 T. Watanabe, Y. Tokoro, Y. Sato, and S. Yoshikado, *Journal of Physics: Conference Series* **339**, 012007 (2012).
- 135 S. Bernik, M. Podlogar, N. Daneu, and A. Recnik, *Materials and technology* **42**, 69 (2008).
- 136 P. Keil, Master Thesis, Technische Universität Darmstadt, 2015.
- 137 H. Salmang, H. Scholze, and R. Telle, *Keramik* (Springer, 2007).
- 138 W. D. Kingery, *Journal of Applied Physics* **30**, 301 (1959).
- 139 T. Senda and R. C. Bradt, *Journal of the American Ceramic Society* **73**, 106 (1990).
- 140 D. Dey and R. C. Bradt, *Journal of the American Ceramic Society* **75**, 2529 (1992).
- 141 N. Daneu, A. Recnik, S. Bernik, and D. Kolar, *Journal of the American Ceramic Society* **83**, 3165 (2000).
- 142 S. I. Nunes and R. C. Bradt, *Journal of the American Ceramic Society* **78**, 2469 (1995).
- 143 J. Kim, T. Kimura, and T. Yamaguchi, *Journal of Materials Science* **24**, 2581 (1989).
- 144 T. Senda and R. C. Bradt, *Journal of the American Ceramic Society* **74**, 1296 (1991).
- 145 W. Jo, S.-J. Kim, and D.-Y. Kim, *Acta Materialia* **53**, 4185 (2005).
- 146 J. C. Kim and E. Goo, *Journal of the American Ceramic Society* **73**, 877 (1990).
- 147 A. N. Mariano and R. E. Hanneman, *Journal of Applied Physics* **34**, 384 (1963).
- 148 A. Rečnik, N. Daneu, T. Walther, and W. Mader, *Journal of the American Ceramic Society* **84**, 2657 (2001).
- 149 J. Bruley, U. Bremer, and V. Krasevec, *Journal of the American Ceramic Society* **75**, 3127 (1992).
- 150 G. E. Pike, *Semiconductor Science and Technology* **3**, 191 (1988).
- 151 A. Cornet, A. Miralles, O. Ruiz, and J. R. Morante, *physica status solidi (a)* **120**, K105 (1990).
- 152 O. Jayakumar, R. Kadam, and A. Tyagi, *Nanoscience and Nanotechnology Letters* **3**, 584 (2011).
- 153 T. L. Phan, R. Vincent, M. H. Phan, N. H. Dan, and S. C. Yu, *Solid State Communications* **144**, 134 (2007).
- 154 F. J. Dyson, *Physical Review* **98**, 349 (1955).
- 155 M. V. Vlasova, N. G. Kakazey, O. Milosevic, D. P. Uskokovic, D. Poleti, and D. Vasovc, *Journal of Materials Science* **25**, 4324 (1990).
- 156 W. C. Holton, J. Schneider, and T. L. Estle, *Physical Review* **133**, A1638 (1964).
- 157 T. Estle and M. De Wit, *Bull. Am. Phys. Soc* **6**, 445 (1961).
- 158 P. Lommens, F. Loncke, P. F. Smet, F. Callens, D. Poelman, H. Vrielinck, and Z. Hens, *Chemistry of Materials* **19**, 5576 (2007).
- 159 A. S. Pereira, A. O. Ankiewicz, W. Gehlhoff, A. Hoffmann, S. Pereira, T. Trindade, M. Grundmann, M. C. Carmo, and N. A. Sobolev, *Journal of Applied Physics* **103**, 07D140 (2008).

-
- 160 Y. Gong, T. Andelman, G. F. Neumark, S. O'Brien, and I. L. Kuskovsky, *Nanoscale Research Letters* **2**, 297 (2007).
- 161 N. Alvi, K. Ul Hasan, O. Nur, and M. Willander, *Nanoscale research letters* **6**, 1 (2011).
- 162 F. Tuomisto, K. Saarinen, D. C. Look, and G. C. Farlow, *Physical Review B* **72**, 085206 (2005).
- 163 H. Kaftelen, K. Ocakoglu, R. Thomann, S. Tu, S. Weber, and E. Erdem, *Physical Review B* **86**, 014113 (2012).
- 164 Z. G. Wang, X. T. Zu, S. Zhu, and L. M. Wang, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **35**, 199 (2006).
- 165 J. Li, H. Fan, X. Chen, and Z. Cao, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **349**, 202 (2009).
- 166 P. K. Sharma, A. C. Pandey, G. Zolnierkiewicz, N. Guskos, and C. Rudowicz, *Journal of Applied Physics* **106**, 094314 (2009).
- 167 V. P. Singh, D. Das, and C. Rath, *Materials Research Bulletin* **48**, 682 (2013).
- 168 M. Peiteado, Y. Iglesias, and A. C. Caballero, *Ceramics International* **37**, 819 (2011).
- 169 T. N. Kutty and S. Ezhilvalavan, *Japanese journal of applied physics* **34**, 6125 (1995).
- 170 D. Gross and T. Seelig, *Berlin Heidelberg* (2001).
- 171 M. Lengauer, D. Rubeša, and R. Danzer, *Journal of the European Ceramic Society* **20**, 1017 (2000).
- 172 R. Danzer, W. Harrer, P. Supancic, T. Lube, Z. Wang, and A. Börger, *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 1481 (2007).
- 173 M. Bartkowiak, M. G. Comber, and G. D. Mahan, *Power Delivery, IEEE Transactions on* **14**, 152 (1999).
- 174 R. Baraki, N. Novak, M. Hofstätter, P. Supancic, J. Rödel, and T. Frömling, *Journal of Applied Physics* **118**, 085703 (2015).
- 175 L. Stiny, *Grundwissen Elektrotechnik* (Franzis, 2011).
- 176 R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibanez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, and M. J. Callahan, *Physical Review B* **75**, 165202 (2007).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Raschid Baraki
Geburtsdatum: 5. Januar 1987
Geburtsort: Bad Karlshafen, Deutschland
Staatsangehörigkeit: deutsch und afghanisch

Ausbildung

09/1993 – 06/1999 Wilhelm-Filchner-Schule Wolfhagen
07/1999 – 06/2006 Wilhelmsgymnasium Kassel, Abschluss Abitur
10/2006 – 05/2011 Studium der Materialwissenschaften an der Technischen Universität Darmstadt, Abschluss Diplom-Ingenieur - Gesamturteil: sehr gut

Berufliche Tätigkeiten

11/2006 – 10/2008 Altenpflegehilfe im Seniorenheim Renthof, Kassel
04/2009 – 05/2010 Wissenschaftliche Hilfskraft bei Herrn Prof. Olivier Guillon am Fachgebiet für „Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe“ an der TU Darmstadt
05/2011 – 05/2015 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotionsstudent bei Herrn Prof. Jürgen Rödel am Fachgebiet für „Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe“ an der TU Darmstadt
06/2015 – heute Entwicklungsingenieur bei der Robert Bosch GmbH, Reutlingen

Veröffentlichungen

S. Seils, R. Baraki, C. Jamin, O. Guillon
'Free-Standing Patterned Ceramic Structures Obtained by Soft Micromolding',
Advanced Engineering Materials [13]502 (2011)

R. Baraki, S. Schwarz, O. Guillon
'Effect of Electrical Field/Current on Sintering of Fully Stabilized Zirconia',
Journal of American Ceramic Society [95]75 (2012)

R. Baraki, P. Zierrep, E. Emre, S. Weber, T. Granzow
'Electron paramagnetic resonance study of ZnO varistor material',
Journal of Physics: Condensed Matter [26]115801 (2014)

R. Baraki, N. Novak, T. Frömling, T. Granzow, J. Rödel
'Bulk ZnO as piezotronic pressure sensor',
Applied Physics Letters [105]111604 (2014)

R. Baraki, N. Novak, M. Hofstätter, P. Supancic, J. Rödel, T. Frömling
'Varistor piezotronics: Mechanically tuned conductivity in varistors',
Journal of Applied Physics [118] 085703 (2015)

Konferenzbeiträge

S. Schwarz, R. Baraki, A. Thorn, K. van Benthem, O. Guillon
'Field Assisted Sintering of Oxide Ceramics: New Mechanisms',
Materials Science and Technology 2011, Columbus (OH), USA, 16-20.10.2011

R. Baraki, M. Tuzek, W. Jo, T. Granzow, V. Hinrichsen, J. Rödel
'Microstructure, degradation and macroscopic electric behavior of ZnO varistors',
ECERS 13, Limoges, Frankreich, 23.-27.06.2013

R. Baraki, N. Novak, T. Granzow, T. Frömling, J. Rödel
'Influence of mechanical stress on the characteristics of ZnO varistors',
Electroceramics 14, Bukarest, Rumänien, 16.-20.06.2014

Danksagung

Die Forschungsarbeit dieser Dissertation wurde im Zeitraum zwischen November 2011 und Mai 2015, im Fachgebiet von Prof. Dr.-Ing. Jürgen Rödel „Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe“, im Fachbereich 11, der Technischen Universität Darmstadt, durchgeführt.

Als erstes möchte ich meinem Doktorvater Professor Jürgen Rödel danken, der mir diese Arbeit erst ermöglicht hat. Er ist nicht nur ein herausragender Wissenschaftler und Mentor, er versteht es auch hervorragend aus frischen Uniabsolventen, für die spätere Arbeitswelt, perfekt vorbereitete Wissenschaftler und Menschen zu formen, die sich vor nichts mehr zu fürchten brauchen.

Daneben gab es auch grundlegende Unterstützung durch meine Betreuer, im besonderen Till Frömling, Nikola Novak und Torsten Granzow, die für tiefe wissenschaftliche Diskussionen immer mit Rat und Tat beiseite standen. Dafür vielen Dank.

Professor Andreas Klein möchte ich danken für seine Bereitschaft als Zweitgutachter, wie bei vielen aus unserer Gruppe, da er thematisch sehr gut passt und ein weiteres Danke für seine Hilfe beim Verständnis physikalischer Zusammenhänge in diesem Themengebiet als Experte.

Im Folgenden möchte ich meinen Kooperationspartnern danken. Angefangen mit der Gruppe von Prof. Hinrichsen, im besonderen Maximilian Tuzek und Moritz Gießel für die Hochspannungsexperimente; Prof. Weiland, Erion Gjonaj und Konstantinos Bavelis für die Unterstützung in der Simulation; Erdem Emre und Paul Zierp für die ESR und die PLS Versuche; Prof. Danzer, Prof. Supancic, Michael Hofstätter, Marco Deluca und Nadine Raidl für die fruchtbare Zeit an der Montanuniversität Leoben und der Unterstützung in der Thermographie, 4-Punkt-Messung und Ramanmessung.

Gundel, Emil, Michael W., Michael H., Daniel und Florian sei gedankt für die zuverlässige und ideenreiche Lösungsfindung bei der Messtechnik und der Probenbearbeitung.

Peter verstand es mich jahrelang fehlerfrei und konstruktiv im Labor zu unterstützen und nimmt nun den gleichen Weg als Doktorand. Ich danke dir und wünsche dir viel Erfolg!

Gila und Frau Ziegler-Krutz, ohne sie würde nichts funktionieren. Danke für das Organisieren des großen Ganzen.

Die Freude an der Doktorarbeit blieb stets hoch, da ich äußerst nette Kollegen in der Gruppe hatte, die nicht nur bei der Arbeit sondern auch außerhalb für höchste Motivation sorgten. Dank euch bin ich mein Lächeln in den weiten Fluren des MaWi-Gebäudes nie losgeworden.

Dafür danke ich zu allererst der alten Doktorandengeneration, von denen ich mir alles anschauen konnte, allen voran seien genannt Robert, Silke und Christine; der Generation, die mit mir groß geworden ist, Claudia, Florian, Martin, Eva, Debbi, Markus und Matias; und der Nachfolgenergeneration Phillip, Azatuhi, Malte und Peter. Ich hoffe wir bleiben noch lange in Kontakt.

Neben der Doktorandenwelt existierte noch eine private Welt bestehend aus vielen Freunden und Bekannten, denen ich für jede Menge Abwechslung, Lebensfreude und Inspiration danken möchte. Jonathan, Dimi, Sebastian, Thorsten, Mareike, Joe (Michael) und Bernd, euch danke ich ganz besonders.

Der größte Dank gilt meiner Familie, die mich mein ganzes Leben unterstützt hat und nie an mir zweifelte.